

INFORMATION REPORT INFORMATION REPORT

CENTRAL INTELLIGENCE AGENCY

This material contains information affecting the National Defense of the United States within the meaning of the Espionage Laws, Title 18, U.S.C. Secs. 793 and 794, the transmission or revelation of which in any manner to an unauthorized person is prohibited by law.

S-E-C-R-E-T

25X1

PROCESSING COPY

COUNTRY Hungary

REPORT

SUBJECT

Continuous Gas Chromatography

DATE DISTR.

DEC 1957

25X1

NO. PAGES

1

REQUIREMENT NO.

RD

DATE OF INFO.

REFERENCES

25X1

PLACE & DATE ACQ.

25X1

Rec 314

SOURCE EVALUATIONS ARE DEFINITIVE - APPROVED FOR RELEASE

1. Hungarian research paper on continuous gas chromatography, written by Dr. Pal Benedek, A. Laszlo, and L. Szepeszy, and comprising a total of 137 pages. After an introductory chapter (in Hungarian), the three first chapters are presented in English, and the last three chapters in Hungarian.

2. The paper deals with the background, feasibility, and application of continuous gas chromatography. It is believed that the chapters given in English are sufficiently similar in subject matter to the rest of the paper to let the analyst determine whether translation of the Hungarian parts is warranted.

25X1

S-E-C-R-E-T

25X1

25

STATE	X	ARMY	X	NAVY	X	AIR	X	FBI		AEC		OSI	Ey	X		
(Note: Washington distribution indicated by "X"; Field distribution by "#".)																

Batch #12116-76

CONTINUOUS GAS CHROMATOGRAPHY I

Pure Acetylene Recovery from the End Gas of the Partial Oxidation of Methane

Dr.P.Benedek, A.László, and L.Szepeszy

MAFKI
al867

Separation

process

In the ~~production~~ of industrial gases, a new technique has recently been developed, viz. the continuous gas chromatography /Hypersorption/. This method is mainly employed for the recovery of small concentration components from multicomponent gaseous mixtures. Literature and patent data show that the process is competitive with any of the classical methods from an economic viewpoint. After ^{realisation of} ~~having brought about~~ the partial oxidation of methane in the Hungarian Petroleum and Gas Research Institute, the technique developed for the resolution of oxidation end gases and the production of pure acetylene respectively was therefore the continuous gas chromatography.

As it is known, the end gas of partial oxidation contains beside 6-8 per cent acetylene 4-6 per cent carbon dioxide, the same quantity of methane, about 25 per cent carbon monoxide and 50 per cent hydrogen. The gaseous mixture is saturated with steam at about 30°C, depending on operational conditions. The object was to recover from the gaseous mixture pure acetylene suitable for further organic syntheses on the one hand, and to produce acetylene - free synthesis gas on the other hand. As available literature data were insufficient to render the design of a continuous gas chromatography ^{unit} ~~equipment~~ possible, physico-chemical measurements and laboratory experiments had to be carried out, on the basis of which a pilot plant was erected to develop the principles for the design of equipment on an industrial scale, to establish optimal working conditions, and

-- 2 --

and to obtain characteristic parameters. In the course of solving the above disclosed problem, viz. the production of pure acetylene from the end gas of the partial oxidation, some statements have been made which are of general validity for the continuous gas chromatography process. We have succeeded in clearing all those problems in connection with this technique, which are of importance from the point of view of engineering design and operation.

Technical Description of the Continuous Chromatographic Equipment

The chromatographic equipment consists of the column proper and of the pneumatic-carbon lift section connected to it. The column is filled with activated carbon, which moves downwards owing to its own weight at a velocity regulated by an adequate device. The activated carbon leaving the column bottom reaches the carbon lift section and is again delivered to the top of the column by pneumatic transport. The carbon is thus in constant circulation in the equipment. The lower and upper sections of the column consist of shell and tube heat exchangers. In the lower heat exchanger, i.e. the desorber, heated with Dewtherm, the total quantity of the adsorbed gas is desorbed from the activated carbon. The upper heat exchanger, i.e. the cooler, is used to cool the hot activated carbon transported to the top of the column. Between the two heat exchangers there is the separation section proper, where the adsorption and chromatographic processes take place.

МАРКИ
11868

Variations of continuous adsorption and chromatographic processes for the recovery of acetylene.

1/ Several experimental data have been published in the

-- 3 --

American literature by C. Berg, covering resolution of the partial oxidation end gas by ^{moving bed adsorption process} ~~continuous chromatography~~ /1,2/. The essential features of the process are the following:-

From the PO end gases, which are fed countercurrent to the carbon bed moving downwards, the total quantity of the acetylene and part of the carbon dioxide corresponding to equilibrium relations are adsorbed. In the desorption section of the equipment all the adsorbed gas emerges, and may be withdrawn as bottom product. A fraction consisting of 82.8 vol. per cent of acetylene, 16.2 vol. per cent of carbon dioxide, and 1 vol. per cent of lighter components could thus be obtained. Pure acetylene was recovered from the concentrated acetylene - carbon dioxide mixture in a subsequent stage, by ^badsorption rectification. In the above process, the hypersorption column worked on the whole as a continuous adsorber, no reflux being applied. This conclusion is justified by the fact that carbon dioxide and acetylene are of considerably ^{better} ⁿhigher adsorbability than the other PO gas components, viz. methane, carbon monoxide, and hydrogen.

The separation of acetylene and carbon dioxide cannot be brought about by simple adsorption, but sharp separation can be achieved by rectification. The countercurrent phase exchange can be carried out by returning part of the desorbed gas into the separation section as a "reflux". In the course of our theoretical and

MAFKI
al869

1/ C. Berg, Chem. Eng. Progr., 47, No. 11, 565 /1951/

2/ C. Berg, Proceedings of 3rd W.P.C. Section III, 184 /1951/

-- 4 --

experimental investigations it has been stated that there exist neither theoretical nor practical obstacles to the direct recovery of pure acetylene from the FO end gases by chromatography with activated carbon. The second, absorption, step of the combined process may therefore be eliminated.

2/ The resolution of concentrated acetylene - carbon dioxide mixture is of theoretical importance only, ^{or separation} in the case of a binary mixture ~~however the process is~~ simpler and may easier be studied, ^{that of a} than ~~than~~ multicomponent feed. MAFKI
al870

The acetylene - carbon dioxide mixture to be resolved is ^{introduced} ~~changed~~ at the middle of the chromatographic column, pure carbon dioxide emerges overhead, this being the component of lesser adsorbability, and pure acetylene, the ^{more} most strongly adsorbed component, may be withdrawn at the bottom of the column, if part of the bottom product is returned to the column as a reflux. Working of the chromatographic column can be explained by the laws of chromatography. Carbon dioxide, the component of lesser adsorbability, is displaced from the adsorbed phase moving downwards by the acetylene content of the gas flowing upwards. Owing to the movement of the carbon bed, the working zone does not advance in the direction of the gas stream, but remains stationary at a given height of the column. The working zone is to be found between the dead zone on top, containing pure carbon dioxide, and the dead zone at the bottom of the column, ^{containing} with pure acetylene only. The resolution thus carried out is continuous displacement chromatography proper.

-- 5 --

MAFKI
al871

The separation process taking place in the chromatographic column is similar to the distillation process in a packed column. Between the adsorbed substance on the activated carbon bed moving downwards and the gas flowing upwards as a reflux, countercurrent phase exchange takes place, as a result of which the adsorbed phase is enriched with acetylene, and this can be recovered, desorbed at the bottom of the column in a pure state. Similar to distillation processes, the number of theoretical plates must be determined in order to characterize the separation. As ⁱⁿ the case with ^{of} distillation, the feed is charged ^{introduced} at the theoretical plate, on which the gas composition is identical with that of the feed gas. Formally, the conceptions of reflux and reflux rate ^{is} are identical with those used in distillation calculations. The difference consists in the fact only, that the number of moles adsorbed on the activated carbon passing through a certain cross section of the column in unit time depends on the carbon velocity, as a result of which in the case of constant feeding and withdrawal the reflux rate ^{is} increases with increasing carbon velocity. It can be seen from the foregoing that continuous chromatography on moving carbon bed forms an analogy to rectification as a process.

3/ Separation of carbon dioxide and acetylene can be carried out by continuous chromatography even if there are inert components in the gaseous mixture as regards adsorption. ^{This} Such is the case with the end gas obtained by partial oxidation of methane. If the object is to recover pure acetylene and pure carbon dioxide

22

-- 6 --

MAFRI
al872

as products, the carbon dioxide and acetylene must first be separated from the inert gas^{eb}. This separation can be carried out in the upper section of the chromatographic column, the so-called adsorption section, where continuous adsorption takes place and the total quantity^{ies} of carbon dioxide and acetylene^{ave} is retained. The adsorbed quantities of the other components may be neglected. Thus the acetylene and carbon dioxide^{ave} is fed to the chromatographic column proper as adsorbed phase on activated carbon, the composition of the adsorbed phase corresponding to the acetylene - carbon dioxide mole ratio in the feed gas. The charging point^{feed} will be the point where the composition of the adsorbed phase is the same as that of the feed gas to be resolved, the acetylene - carbon dioxide content^{mole ratio} of the feed. In order to achieve the resolution of the carbon dioxide - acetylene mixture, fresh activated carbon moves in the upper section, which is above the feed point in the chromatographic column. This carbon feed connects^{activated} the separate carbon stream progressing in the adsorber at the feed point. The two separate carbon streams may be realised in one column of suitable inner construction. The separation process is taking place in the chromatographic section, as well as the calculation of this section is the same as with the second variation, the difference being on the one hand that feeding is not carried out^{not} in the gas phase, but in the adsorbed phase and that the^{activated} carbon quantity passing the lower part of the chromatographic section is larger than the carbon quantity^{that of} moving in the upper part, on the other hand.

-- 7 --

Applying this technique, i.e. using together continuous adsorption and chromatography, the possibility arises of recovering from the PO gas three products, viz.:-

- a/ Synthesis gas, free from carbon dioxide and acetylene,
- b/ Pure carbon dioxide, as overhead product of the chromatographic column, and
- c/ Pure acetylene, as bottom product of the chromatographic column.

MARKI
a1873

4/ Upon processing the PO end gases, it becomes unnecessary to recover three products, if the synthesis gas serves the purpose of ammonia production, whereby the carbon monoxide is converted and carbon dioxide scrubbed from the gaseous mixture, because the carbon dioxide may then remain in the synthesis gas. In this case a single ^{of activated} carbon stream may be applied in the chromatographic ^{unit} equipment, which first passes through the "adsorption" section, and thereupon through the chromatographic section. The gaseous mixture to be resolved is charged at the bottom of the adsorption section. The gas ^{passes} proceeds counterfurrent to the carbon moving ^{achieved} downwards and leaves at the top of the adsorption/~~unit~~ ^{section}. This so-called overhead product does not contain any acetylene, if the carbon velocity is adequately set. In the adsorption section, however, part of the carbon dioxide, corresponding to ^{the adsorption} equilibrium, is retained beside the acetylene, and reaches the chromatographic section in an adsorbed state. As a result of the countercurrent phase exchange process disclosed above, the acetylene concentration increases in a downwards direction, and practically pure acetylene is present at the bottom of the column. The carbon dioxide displaced from the ~~column~~

-- 8 --

adsorbed phase, together with acetylene, flows upwards into the adsorption section.

Since the total carbon dioxide quantity charged ^B emerges ^L as overhead product ^A on top of the adsorption section together with the inert gas ² and there is no acetylene in the overhead product, not only adsorption takes place in the adsorption section, as ^{of} the case with the previous variation, but also chromatography, and it is the adsorption section which, to a certain extent, plays the role of the upper section of the chromatographic column in the previous variation. The process in the so-called adsorption section is therefore frontal chromatography, whereas in the chromatographic section displacement chromatography takes place and finally two products are obtained, viz.:-

- a/ Inert gas as overhead product ^{at the} on top of the adsorption section, containing also the total ^{introduced} charged quantity of carbon dioxide,
- b/ Pure acetylene as bottom product at the lower end of the chromatographic section.

The above disclosed variations are schematically diagrammed in Figure 1.

MAFKI
al874

Addendum.

Supplement

The Activated Carbon

On principle, continuous gas chromatography can be realised with any adsorbent, but only activated carbon has yet been employed in practice, its capacity exceeding considerably that of other adsorbents.

To the 2nd of the paper!

-- 9 --

MAFKI
al875

Beside the adsorption capacity, the ^{resistance} mechanical strength of the activated carbon constitutes another important factor. Activated carbons are subjected to various mechanical stresses, as well as to sorption and temperature changes in the chromatographic column. All these influences deteriorate the structure of the ^{activated} carbon and result in attrition. The dust formed must continually be removed from the system, which means a considerable carbon loss, constituting an important cost factor of the process. Only hard carbons of high mechanical ^{resistance} strength are suitable for the purpose of continuous gas chromatography.

The choice of the activated carbon was made on the basis of laboratory adsorption and attrition experiments. Finally, one quality was selected from the home products, viz. NUXIT AL, an activated carbon of large specific surface, containing chiefly micropores, and having a diameter of 1,5 mm, and a length of 3-4 mm, of cylindrical form. Only this ^{activated} carbon quality was applied in developing the technique, both in laboratory and pilot plant. The technical characteristics of carbon NUXITAL are presented in Table 1.

Table 1

Specification of activated carbon NUXIT AL	
Apparent density	per
Volume-weight:	0,43 - 0,49 g/ml cu.cm.
Porosity	0,40 ml/g - cu.cm. per cu.cm.
Benzene adsorption capacity	28 - 31 per cent
Specific Surface +	Sq. ft. per
Average Pore Radius	985 m /g
Acetylene Adsorption Capacity	13 A
/20°C, p = 760 mm Hg/	76 cu.cm /gpt/ /g

+ Determined by adsorption of CHCl_3 at 20 °C

-- 10 --

МАРК
а1876

Description of Laboratory Equipment

For the purpose of investigating continuous gas chromatography, a semi-continuous laboratory equipment was constructed, in which the transport of the activated carbon is not carried out pneumatically, but batchwise and manually. Assembling of the equipment is shown in Figure 2. The upper container has a capacity of about 5 liter^s; it contains therefore 2,5 kg^{of} carbon. The container is supplied with 1" stuffing box/cock, both in its upper and lower part, through which the carbon may pass without obstacle. This carbon quantity is sufficient for an operation of 100-120 minutes. The movement of the carbon may be observed through a window below the carbon container.

From the carbon container, the carbon reaches the separation system proper. This consists of four connected elements; such a constructional element is also shown in Figure 2.

³ ⁴ ⁵ ⁴ ²
of The column element consists of a brass tube of 25 mm diameter and 0,5 m length, which ^{connects} joins the other parts of the column with flange /1/. The individual parts are supplied with separate jackets /8/. The tube endings /6/ serve for introducing and withdrawing cooling water, and /7/ is the point where the thermometer is fixed to control the temperature of cooling water. At stub /5/, the temperature of the carbon bed may be determined with a mercury thermometer. At part /2/, the withdrawing and feeding of gas takes place. The internal construction of this element makes it possible that the withdrawal and introduction of the gas is not carried out ^{directly} from carbon bed, or to the carbon bed respectively. Thus no carbon the

-- 11 --

MAFKI
al877

2 dust or carbon particles can reach the tubing by suction, and
 2 feeding charging is carried out in continuous distribution ^{through} along the whole
 periphery. Withdrawal or introduction of the gas is brought about
 at tube endings /3/. /

There is a 6 cm diameter glass cylinder with thick walls below
 the fourth element from the top. The cylinder is fitted between the
 flanges and also serves the purpose of observing the movement of
 carbon.

The fifth element is of the same size as the elements above
 it, but it is supplied with an electric heater instead of a cooling
 jacket. A maximum carbon temperature of 400°C can be reached by
 means of the 10 A heater, regulated with a toroid transformer. At
 the lower feed stud there exists the possibility of blowing definite ^{stripping}
 steam quantities ^{of} upon the carbon.

Below this element, there is the carbon transport device. The
 carbon transport can be carried out as follows. The vertical column
 containing the activated carbon is closed by a horizontally placed
 sieve, which can be moved in a horizontal plane. ^{A suitable} The mesh size of
 the sieve is chosen so as to ^{retain} keep back the carbon particles as long
 as the sieve is at rest. When however the sieve is being knocked,
 carbon particles drop through the ^{sieve} meshes. Knocking is effected by
 an adequate mechanical device, and it ^{has been} stated that up to 110-120
 knocks per minute the ^{of} dropping carbon quantity is direct proportion-
 al to the frequency of knocking. Below the carbon transport device
 there is only the lower carbon container, which is of the same size
 as the upper one, and can also be heated.

-- 12 --

MAFKI
al878

The equipment is operated as follows:- The column is filled with activated carbon through the upper carbon container in such a way, that the container should also be full. The desorption section is heated to the desired degree, which in our case is about 230°C . Both the ^{mechanical carbon separation device} carbon transport/and the lower container are maintained at the same temperature. The carbon transport is started, steam ^{introduction} charge is set at a suitable quantity by means of a mercury manometer /approximately 300-400 cu.cm, 1 atmosphere, 120°C overheated steam per minute/ and feeding is begun. Feeding is carried out from gasometer / G_2 / through gas meter ^{flow} / G_0 /, and is regulated by means of a needle valve.

Great many experiments have been made in this equipment. Data obtained in one of the longer runs are given in the undernoted Table. The material balance covers a period of 65 minutes at a carbon velocity of 22 g per minute.

It can be seen from Table II, ^{shows} it ^{to} that we have succeeded in recovering pure acetylene as bottom product, but the overhead product also contained traces of acetylene. Acetylene-free overhead product could also be obtained by directing the separation process in a suitable manner, but in this case the acetylene concentration amounted to 90 per cent only in the bottom product, i.e. carbon dioxide was also present in it. This proved that the length of the separation section of the equipment was not large enough to achieve the resolution of the acetylene - carbon dioxide mixture to the desired extent. Laboratory measurements supply however adequate basis for more accurate determination of the height of the separation section in the pilot plant.

-- 13 --

Table II

Components	Feed gas %	lit.	Overhead prod. %	lit.	Bottom product %	lit.	Total product %	lit.
Acetylene	8,4	17,4	1,2	2,3	100	14,8		17,1
Carbon dioxide	5,5	10,8	5,7	10,8	-	-		10,8
Other	86,3	175,2	93,1	176,4	-	-		176,4
	100,0	203,0	100,0	189,5	100	14,8		204,3

Pilot plant equipmentMAFKI
al879

^{unit}
The continuous gas chromatography pilot plant was designed on the basis of both experiments in the above described laboratory equipment and of other laboratory measurements. The pilot plant represented a more than hundredfold increase in size, as referred to the laboratory equipment. The flow sheet of the pilot plant is shown in Figure 3.

The gas to be processed, the composition of which was different in each run according to the purpose of the experiment, was mixed in a gasometer of 200 cu.m capacity from where it was ^{fed} charged into the adsorption section of the chromatographic column through a buffer container at controlled pressure (by means of compressors). The feed gas passed through the adsorption section countercurrent to the activated carbon moving downwards, whereby the total quantity of acetylene and part of the carbon dioxide was adsorbed. The gas leaving the adsorption section, which contained no longer any acetylene, was withdrawn as an overhead ^{at the} product at top of the adsorption section and introduced into the

-- 14 --

MAFKI
al88o

gasometer through a cyclone dust catcher. The activated carbon ^{leaving} emerging from the adsorption section contained beside acetylene also carbon dioxide in an adsorbed state. This was released as a result of the countercurrent phase exchange in the so-called rectification section below the feed and only pure acetylene reached the stripping section (in an adsorbed state).

Below the rectification section in the desorption section ^{by Desorber} with Desorber heating, the activated carbon was heated to 280 °C, and acetylene desorption was rendered complete by direct steam injection below the desorber. Part of the desorbed acetylene was withdrawn at the lower end of the rectification section as bottom product, while ^{other} part of it was returned as a reflux to the rectification section. The bottom gas reached the gasometer passing through a cyclone dust-catcher and a cooler, for the purpose of steam condensation. The hot activated carbon leaving the desorber enters the ^{at gas} carbon lift section and reaches the top of the column by blowing part of the overhead product gas ^{lift} /carrier gas/, i.e. by pneumatic transport.

The activated carbon leaving the desorber contains ^{water vapor} steam in an adsorbed state. Wetting of the ^{activated} carbon interferes with carbon circulation in the ^{lift} transport section, therefore part of the ^{lift} carrier gas ^{was} is passed upwards through the lower hydraulic lock, ^{connecting} joining the chromatographic section and the carbon lift section. This so-called ^{purge} scrubber gas, which serves the purpose of drying the activated carbon, ^{gas} is then united with the overhead product ^{lift} through the cooler and the cyclone ¹ dust-catcher. The hot

-- 15 --

MAPKI
al881

activated carbon transported to the top of the column pneumati-
cally passed a shell and tube cooler, where its temperature ^{was} is
decreased to 25-30°C, and it then reached the adsorption section
at this temperature. The gas necessary for the pneumatic trans-
port ^{is} ~~is~~ circulated by a blower inserted into the system, which
passed the gas quantity necessary for the transport through a
cyclone dust ^{located} ~~catcher~~, at the top of the column.

Dowtherm was boiled in a generator gas heated boiler with
vertical tube, and used for heating the desorption section. Dow-
therm vapour entered the top of the heater section, left the bot-
tom of the heater section upon condensation, and returned to the
boiler as a result of level differences. The steam used for the
desorption was produced in an electrically heated evaporator
supplied with ^{regulated electrical} ~~controlled~~ heating, and was directly charged to
the ^{activated} ~~carbon~~ bed at the bottom of the desorption section, through
a droplet separator.

The chromatographic ^{unit} ~~equipment~~ proper was placed in a tower
with iron framework, 30 m x 2,70 m x 2,70 m. The separation ~~axis~~
column fitted in the iron framework consists of the chromato-
graphic column and the ^{connected} ~~joining~~ pneumatic transport system. The
cylindrical carbon container of 1 cu.m. capacity, which serves
the purpose of storing carbon reserves, was equally placed in-
side the iron framework. The chromatographic column consists of
four sections. The uppermost section is the shell and tube heat
exchanger, where activated carbon moves in the tubes and water
passes countercurrent among them. The cooler of 3,5 m length con-

---1E7---

MAFKI
al882

tains 1" tubes. Below the cooling section there is the adsorption section, a tube of 1.2 m length and 25 cm diameter. Gas is introduced through the ^{or tray} plate fitted at the bottom of the adsorption section. Withdrawal of the product is also effected from inserted ^{disengaging trays} tube bundle "plates", in order to avoid direct feeding to, and withdrawal from, the carbon bed. ^{resp.} The so-called rectification section below the feed point is a 3.5 m long tube of 20 cm diameter. The Dowtherm heated desorption section contains also 1" tubes; its length is 4.5 m.

The bottom of the column and the pneumatic transport section is connected by a 100 mm diameter tube, which serves the purpose of a hydraulic lock for the separation of the column and the gas systems of the transport tube. In order to ensure uniform carbon movement, there is a baffle inserted above the narrowing. ^{In this lock section} ^{isolation lift line} ~~ariaxka~~ is the central valve, by means of which the movement of the activated carbon can be stopped when ^{is} filling up the system. ^{Purge} Scrubber gas is withdrawn from the gas volume of the central valve. The activated carbon moving downwards from the column arrives into the feeder of the ^{gas} carbon lift section. The feeding cross section of the ^{line} carbon lift tube can be altered by means of a ~~control~~ tube, which is fitted into the feeder and may be moved upwards and downwards from outside. There is thus a possibility

Tube narrowings are inserted into the hyperadsorption column at the feeding and withdrawal points. The space between the narrowing and the column does not contain any carbon. This structural element is called here a ^{tray} "plate".

-- 17 --

MAFKI
al883

of regulating carbon velocities. The activated carbon enters the ^{gas} carbon lift through a circular cross section, and reaches the top of the column by pneumatic transport, ^{after} through a 70 mm diameter transport tube. The top of the ^{gas} carbon lift section is the ^{gas} ^{separator} so-called throw-out head, the dimensioning of which should be done so as to prevent the transported carbon from knocking against the tube wall, in order to avoid attrition losses. Losing its velocity in the head, the activated carbon falls back and reaches the column head through the upper flash tube, thus maintaining constant circulation in the system. Part of the pneumatic transport system forms also the tubing for returning the ^{lift} transport gas freed from carbon dust. This tubing is connected to the exhaust stud of the ventilator.

Setting of carbon velocity is ^{measured} carried out at the top of the column, on the basis of carbon velocity measurement. In the column head there are also the sound signalers for carbon level control.

In Table III is presented the material balance ^(of the pilot plant) at a pressure of 1,5 ata and ~~210 kg/hr~~ carbon velocity of 250 kg per hour.

Table III

Component	Feed gas		Bottom product		Overhead prod.	
	cu.m (NTP)/hr	vol. %	cu.m (NTP)/hr	vol. %	cu.m (NTP)/hr	vol. %
Hydrogen	13,90	63,30	-	-	18,90	68,04
Carbon monoxide	7,64	25,50	-	-	7,64	27,50
Carbon dioxide	1,26	4,20	0,02	0,90	1,24	4,46
Acetylene	2,10	7,00	2,10	99,10	-	traces
	30,00	100,00	2,12	100,00	27,78	100,00

-- 18 --

MAFKI
al884Investigation of technical parameters in pilot plant1/ ^{The} Equipment capacity ^{of the unit}

^{The} ~~Equipment capacity~~ ^{of the unit} was investigated at three different pressures, under otherwise identical conditions. The carbon circulation in the equipment amounted to about 215 kg/hr during these experiments. The maximum capacity which could be achieved at an acetylene content of 6,5 per cent was as follows:-

At a pressure of 1,1 ata	20,5 cu.m. ^{S.t.p.} (NPT) /hr
1,3 "	26,5 " " "
1,5 "	33,1 " " "

The highest feed quantity, ^{of} at which acetylene-free overhead product could be obtained, is called maximum capacity corresponding to a given operating pressure.

Data obtained in a capacity experiment series carried out at 1, 5 ata are as follows:-

Feed gas cu.m. (NPT) /hr ^{S.t.p.}	per cent	C ₂ H ₂ 2,2 s.t.p. cu.m. (NPT) /hr	C ₂ H ₂ in overhead product	Carbon Charge cu.m. (NPT) /hr ^{Load}
23,0	6,6	1,85	traces	8,6
30,0	6,6	1,98	"	9,2
30,8	6,4	1,97	"	9,1
33,6	6,4	2,15	"	10,0
35,0	6,4	2,24	"	10,4
36,2	6,4	2,31	break through	10,8

Break through
Emerging of acetylene in the overhead product was detected with Ilosvay-reagent.

^{H₂} ^{of the unit} Investigation covering equipment capacity/therefore ~~show~~ ^{show} that a/ the capacity, under otherwise identical conditions increases between certain limits closely linearly with operational pressure exerted.

This is a natural consequence of the fact, that in the investigated range the ^{adsorption isotherm} equilibrium activity of the acetylene is practical

-- 13 --

ly a linear function of its partial pressure.

^{The acetylene adsorbed by the unit weight}
b/ Utilization of the activated carbon, as compared with the isotherm value of corresponding partial pressure, amounted to ^{ab-qt} abt. 60 per cent, independent of the exerted pressure.

^{activated} This phenomenon is on the one hand due to the fact that the carbon in the adsorption section must retain beside the ^{fed} charged acetylene quantity also the acetylene flowing upwards from the rectification section, and on the other hand, that carbon dioxide adsorption decreases the acetylene adsorption capacity and the carbon capacity decreases also owing to rise in temperature ~~and~~ caused by the heat of adsorption.

These two rules, which in spite of their theoretical explanations are only empirical ones, may be used as preliminaries at the dimensioning of a continuous gas chromatography equipment for the processing of PO gas.

MAFKI
al885

2/ Desorption

Desorption conditions were thoroughly investigated in the pilot plant. In the experiments at pressures of 1, 1 and 1,5 ata, adequate acetylene desorption could be ensured by heating the activated carbon ^{to} at a temperature of 270-280°C. At a pressure of 1,5 ata, total desorption could not be brought about even at 300°C, and ^{adsorbed} acetylene remained on the ^{activated} carbon in an adsorbed state. In order to complete desorption, steam was injected at the bottom of the desorption section. According to ~~our~~ ^{the} experiments, the ^{of} steam quantity necessary for achieving ^(complete) desorption amounted to 0,6-0,7 wt. per cent, referred to the activated carbon, and the desorption temperature was 280°C.

-- 20 --

^{stripping} adsorbed acetylene is displaced
 In case of steam being charged, ~~desorption is in fact carried~~
 out by the steam, and it is the steam that must be removed from the
 activated carbon in the heating section. According to the adsorption
 equilibrium of ^{water vapor} steam, adsorbed steam remains on the activated carbon
 even at the above temperature. This decreases carbon activity on
 the one hand, and may cause troubles in carbon transport ^{also} on the
 other hand. As can be seen from literature data, drying of activated
 carbon is carried out in the cooler on top of the column, by passing
 part of the overhead gas. ^{It has to be} thought ~~it~~ advisable to carry out the
 dehydration immediately below the desorption section, the activated
 carbon temperature being still higher there, and relatively smaller
 gas quantities ^{Y of it} are necessary to reach more efficient desorption.
 Part of the recirculated carrier gas ^{lift} was passed through the flash
 tube between the desorption section and the carbon ^{gas} lift section,
 making possible beside the above mentioned dehydration both the
 setting of the correct pressure conditions at the lower part of the
 column and preventing downwards flow of the ^{stripping} charged steam. Under
 these circumstances it could be ensured that the water content of
 the activated carbon reaching the adsorption section should not ex-
 ceed 1 per cent.

 WAFKI
 al886

5/ Temperature distribution

Temperature distribution of the chromatographic column can be
 seen in Figure 4. This is not a specific feature of the process, it
 characterizes only ^{the} our pilot plant, ^{its} outside cooling being consider-
 able owing to the small diameter and inadequate insulation. With a
 column of larger diameter, the system incessantly approaches adia-
 batic state, due to low heat conductivity of activated carbon.

-- 21 --

MAFKI
al887

4/ Pressure distribution

Hydraulic conditions were investigated by means of pressure measurements at various points of the equipment. This is of outstanding importance, because there exist three gas systems in the continuous gas chromatographic equipment. The first system is the adsorber, with a flow of large gas quantities. The second system is the rectification section and the desorber, where smaller gas quantities flow upwards, towards the adsorption section. The third one is the gas of the pneumatic transport system. Overhead product gas of theoretically constant quantity is circulated by inserting in the transport system, by means of which carbon transport is carried out.

Correct direction of the gas streams can be ensured by adequate pressure control and by inserting between the individual sections so-called hydraulic locks, constructional elements representing bottlenecks and bringing about considerable pressure drop. The role of the hydraulic lock separating the lower part of the column from the pneumatic transport system is of outstanding importance. It is obvious from the foregoing that in the tower the highest pressure prevails at the bottom of the desorber and the lowest one at the top of the column. At these two points, ^{is in connection with} the first and second gas systems, resp. ^{gas lift} joined by the third gas system. In order to prevent the various gas systems from mixing, the pneumatic transport system and the hydraulic locks were dimensioned so as to avoid gas flow at the lower part of the column in either direction. Accurate set-

ting of pressures can be ensured by regulating the ^{purge} scrubber gas quantities ^{V of} passing through the hydraulic lock. Local pressure values prevailing in the ^{unit} equipment at different heights and at 1,5 atm operational pressure are shown in Figure 2. Knowing at the same time the local pressure, the temperature, and the gas composition, the inside gas transport of the chromatographic column may be calculated.

5/ Concentration distribution

In order to determine accurately concentration distribution, gas samples were taken at every 0,5 m in the rectification and the absorption sections. Separate experiments were carried out at ~~xx~~ varying carbon velocities to determine the influence of the carbon velocity and the reflux rate ^{to} respectively on the concentration distribution. In Figure 5/ ^{values taken} ~~max/min~~ / at different carbon velocities, ^{1.} ~~2.0.~~ different acetylene charges are given. It can be seen from the Figure, that the minimum rectification height necessary for the resolution of the acetylene - carbon dioxide mixture amounts to 2-3 m, depending on the reflux rate ^{to}.

Figure 6/ shows the mass diagram of the process taking place in the chromatographic column, represented according to Shankoy, with a ^{feed} ~~gas charge~~ of 30 cu.m. ^{S.T.P.} ~~(STP)~~ / hr. per hour.

6/ Attrition and activity investigations.

Attrition of the activated carbon and changes in its activity were systematically investigated in ~~our~~ ^{the} pilot plant. The ~~most in~~ ^{largest} ~~portant~~ ^{part} quantity of carbon dust is formed not in the moving bed, but in the course of the pneumatic transport, ^{also activated} the carbon being subject to high mechanical stresses there. This was proved by the fact that under identical circumstances but employing ^{lift lines} transport tubes of

-- 23 --

different dimensions and varying the quantity of the carrier gas, ^{lift} different attrition losses were experienced. Under optimum circumstances, attrition loss during a single carbon cycle is

$0,02 - 0,025 \text{ kg/cycle kg}$
 $2,5 \text{ per cent}$

This means that under experimental conditions the recovery of 1 kg concentrated acetylene is accompanied by attrition of 20-25 kg activated carbon /p - 1,5 ata, θ_0 - 6,5-7 per cent/. Specific attrition can still be decreased by increasing the operational pressure on the one hand, and on the other hand in a large equipment under more favourable ^(pneumatic transport) ~~circumstances~~ conditions and - which is of prime ^{any} importance with the production of the activated carbon to be used - by improving mechanical strength, resistance

During the experiments, ^(activated) carbon samples were systematically taken to control the activity. Activity was determined by measuring the acetylene ^{adsorption} retaining capacity, which was found to be constant with a slight fluctuation during a run of one month.

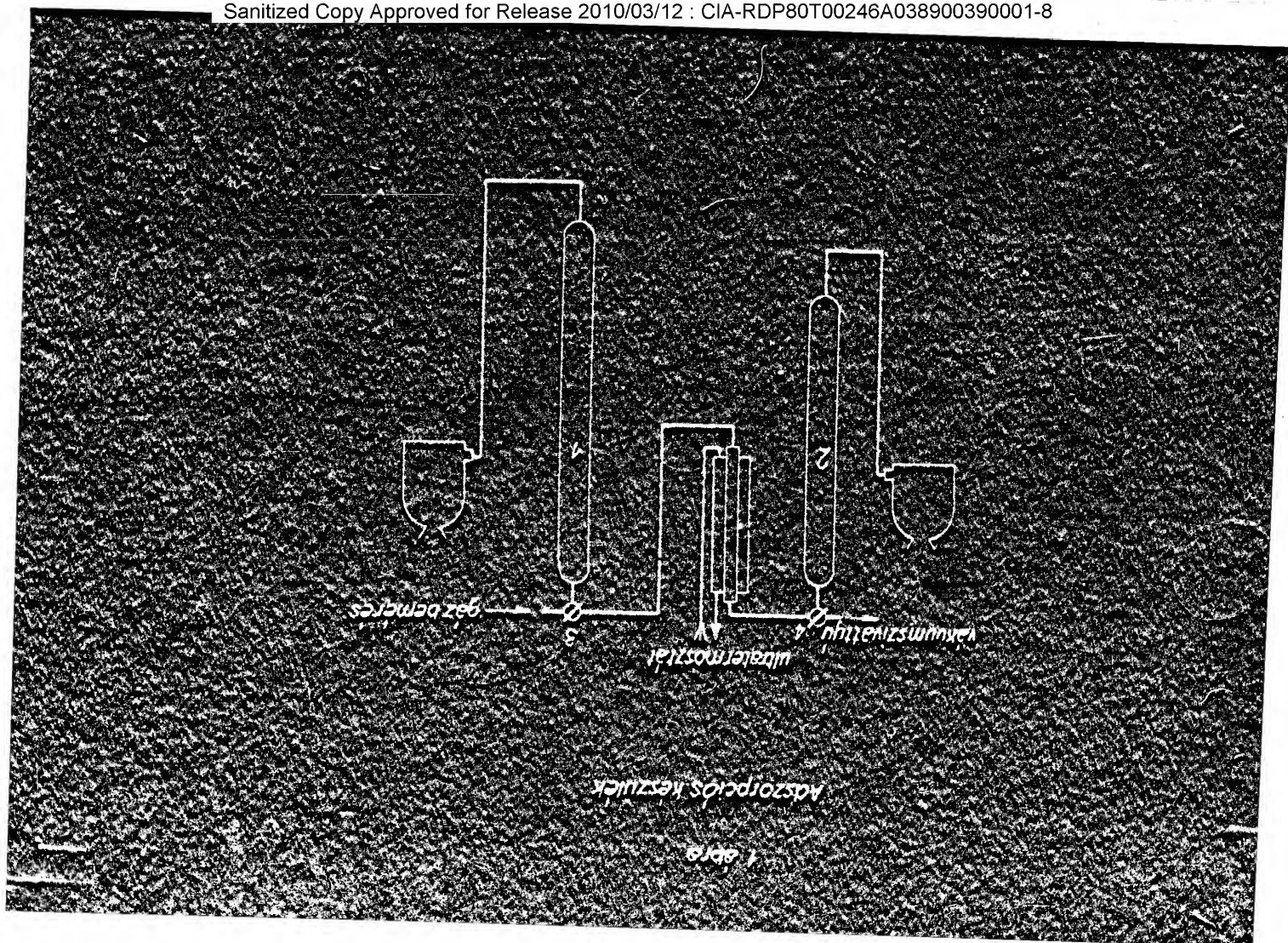
S u m m a r y

It was ~~We~~ have investigated the possibility of employing continuous gas chromatography for the resolution of the gaseous mixture produced by partial oxidation of methane. Technical data of a semi-continuous laboratory equipment and of a pilot plant are disclosed, together with the results of experiments concerning the recovery of pure acetylene. From the model gas mixture corresponding to the end gas of the partial oxidation, acetylene-free overhead product, and acetylene of high purity with slight carbon dioxide contamination was recovered in pilot plant. Many details of the new technique have been investigated, and important parameters of the process determined, which are necessary for the design on a commercial scale.

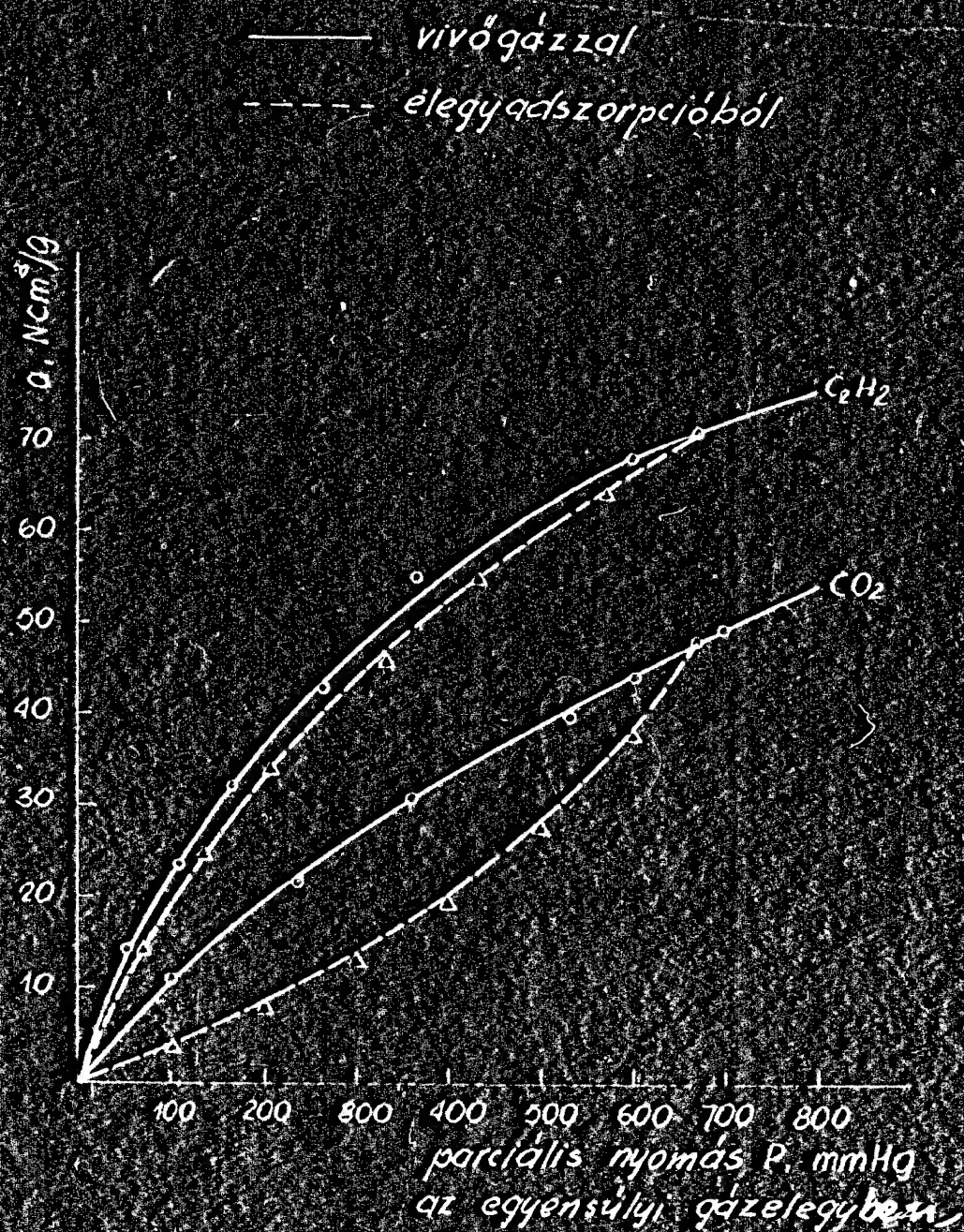
Continuous Gas Chromatography I.

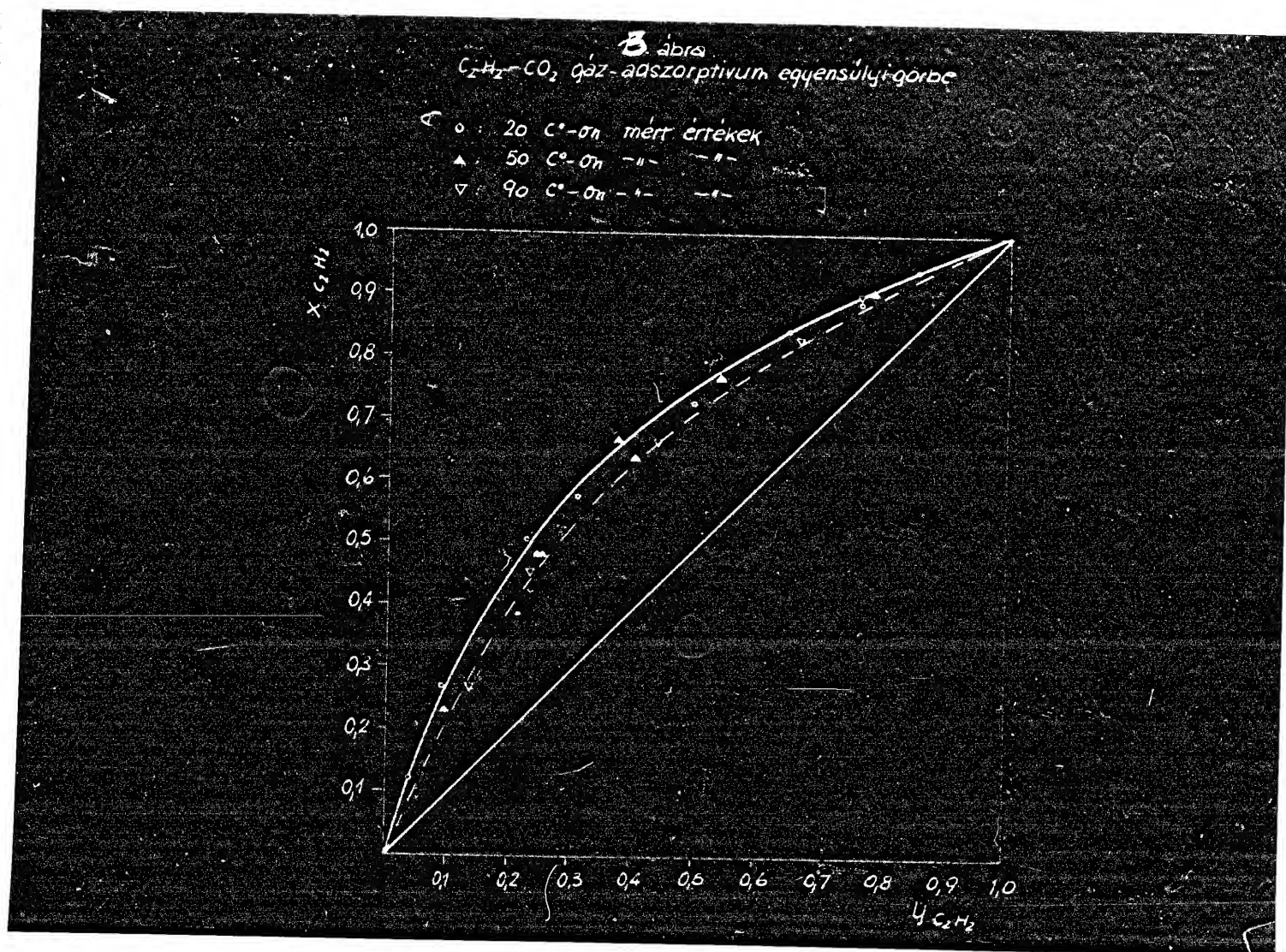
List of Figures

- Figure 25. - Gas Turnover of the Pilot Plant / Scrubber Gas; Cooler; Gas; Adsorbed Substance; Steam; ~~Hand product~~ Overhead product Adsorption Section; Feed; Rectification Section; Bottom Product; Desorber; Steam; Flash;
- Figure 23. Pressure and Temperature Distribution in the Chromatographic Column; Overhead Product; Cooler; Pressure; Temperature; Feed; Adsorber; Bottom Product; Rectification; Desorber; Steam; Scrubber Gas; Carbon Lift Feed; Flash
- Figure 2. Schematic Diagram of a Laboratory Semi-Continuous ~~E~~ Apparatus and of a Column Element; Laboratory ColumnElement; Size - 1x5
- Figure 1. Variations of the Separation of PO Gas; PO Gas

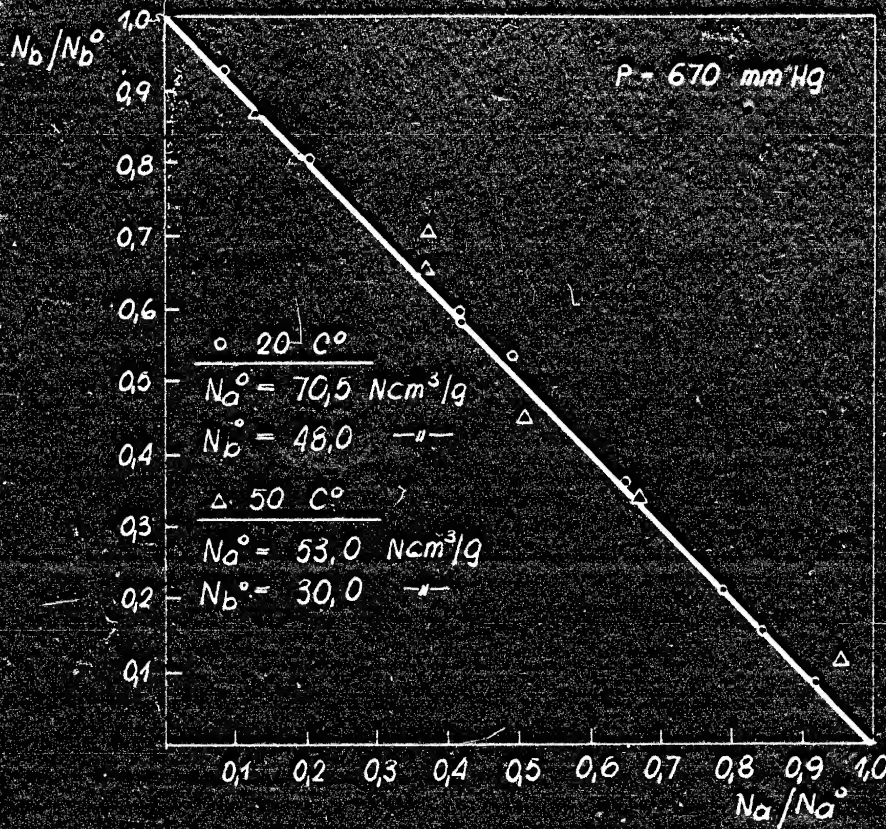


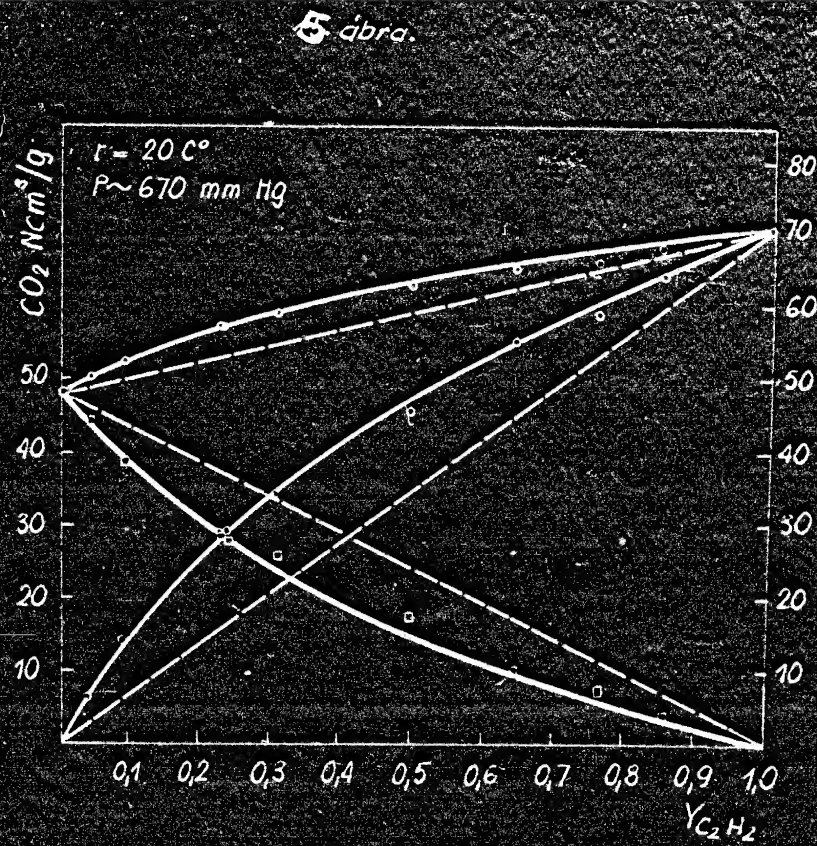
12. ábra

 C_2H_2 és CO_2 izotermák 20 °C-on.



4. ábra.





CONTINUOUS GAS CHROMATOGRAPHY II

Investigation of dynamic adsorption on fixed and moving carbon beds

Dr. P. Borcedek and L. Szepeszy

In ^{the} our previous paper the general technological scheme of the continuous gas chromatography was disclosed and a short discussion of our laboratory equipment and pilot plant given. This paper deals with ^{the} ~~our~~ investigations covering problems arising in connection with dynamic adsorption.

The experiments have been carried out in the simple apparatus shown in Figure 1. After suitable preparation, the activated carbon ^{marked} ~~designated~~ NUKIT A was placed in a glass tube of 13 mm inner diameter, through which acetylene - hydrogen mixture was passed at v constant velocity. The exit gas was bubbled through a vessel filled with Ilosvay-reagent, where the ^{break through} ~~emerging~~ time of the acetylene was recorded. This reagent gets red in the presence of very small acetylene quantities ^{Y of} /under 0,1 per cent/, the beginning of the colour change is well perceptible and reproducible.

If a mixture of acetylene and inert gas is passed through ^{activated} ~~fixed~~ carbon bed, after the elapse of a certain period from the beginning of the experiment /the so-called break through time/ acetylene emerges from the carbon layer in the carrier gas. Its concentration then increases and reaches the acetylene concentration in the feed gas. The results of such an experiment are shown in Figure 2, where break through times taken in carbon columns of different heights at constant gas velocities are plotted as a function of zone length. It can be seen from the Figure, that up to a certain carbon column height, exceeding so-called working zone length, the correlation becomes linear

which means that the advancing velocity of the concentration distribution section, the so-called working zone, is constant and the length of the working zone does not change. The ^{of the} working zone length $/L_0/$, i.e. the length where the above linear correlation holds good, may therefore be estimated from Figure 2. The advancing velocity of the working zone can also be determined from the Figure. The correlation between the break through time and the zone height being linear, the length of the working zone does not change while the working zone is advancing. Therefore, if the working zone advances during time τ as far as L cm, this means that during the same period a zone of L cm length has been saturated with acetylene. The adsorption capacity of the ^{activated} carbon being known from the adsorption of acetylene, if it is assumed that the adsorption from the gas stream takes place under isothermal conditions, no difficulty will be experienced in calculating the ^{velocity} advancing of the working zone in advance $/l/$.

Under these circumstances, if a gaseous mixture, the concentration of which is C_0 /cu.cm acetylene per cu.cm total mixture/, is introduced at a velocity of V cu.cm/min. into an adsorbent layer with a cross-section of S sq.cm and the working zone has advanced L cm during τ minutes, the ^{the introduced} charged acetylene quantity during the same ^{period} $/C_0 V \tau/$ is equal to adsorbed acetylene quantity $/a_3 L/$, assuming the acety content of the gas filling the free space of the ^{activated} carbon bed

/1/ Dubinin, M.M., and Tschmutoff: Physico-chemical principles of antigas protection, Moscow 1939 /in Russian/

-- 3 --

X adsorption capacity ^{xx} determined by static method (static adsorption capacity)

be neglected. In the present investigations this means an error below 1 per cent. Therefore

$$C_0 V \tau = a S L \quad /1/$$

where a (cu.cm acetylene/cu.cm adsorbent) denotes the equilibrium static activity of the adsorbent at an equilibrium concentration C_0 . The advancing velocity of the working zone from equation /1/ will be:-

$$u = \frac{L}{\tau} = \frac{C_0 V}{aS} \quad /2/$$

The justification of the above disclosed calculation method is given in Table 1. A mixture of 9,3 per cent acetylene and of 90,7 per cent hydrogen was passed through the adsorption ^{tion bed} at different velocities. The experimental and calculated values of the advancing velocity of the working zone are in satisfactory agreement. The equilibrium static ^{adsorption capacity} activity of the acetylene was determined from Figure 3, which represents the isotherms of acetylene, determined by conventional method /2/ on the activated carbon employed. The equilibrium static ^{adsorption capacity} activity of acetylene, $a = 17,5$ cu.cm ^{S.T.P. per} (STP) / gA = $3,75$ cu.cm ^{S.T.P. per} (STP) / cu.cm adsorbent volume ^{point}

Results of break through experiments at various acetylene concentrations are given in Table 2.

Table 1

V/S cu.cm/sq.cm.min	u calculated cm/min	u measured cm/min	L/ cm
174,5	1,86	1,92	2,7
270,0	2,87	3,10	3,6
600,0	6,38	6,95	5,2

27
I.K.Lewis, E.R.Gilliland, B.Chertow, and W.P.Cadogan, Ind. Eng. Chem., 42, 1319 /1950/

Table 2

$V/S = 300 \text{ cm}^3/\text{sq. cm. min}$ $p \sim 760 \text{ mm Hg}$

C_2H_2 Vol. per Cent	cu. cm STP (S.I.P.) per cu. cm	u calculated cm/min	u measured L/C cm/min	L_{ocm}
6,5	6,4	3,04	2,94	3,22
8,7	8,3	3,14	3,25	3,54
9,3	8,7	3,22	3,44	3,82
12,0	10,2	3,53	3,62	4,08
13,7	14,7	3,82	4,84	4,24
45,3	26,2	5,19	7,57	3,88

The difference between calculated and measured values may be explained as follows. If break through experiments on activated carbon beds of different heights could be carried out under isothermal conditions, the equilibrium static capacity at a given acetylene concentration might be calculated from the measured advancing velocity of the working zone $\sqrt{L/\tau}$, i.e. a point of the isotherm of acetylene would be obtained. According to equation /1/

$$a = \frac{\tau C_0 V}{L S} \quad /3/$$

The "isotherm plots" of acetylene for gaseous mixtures of various concentrations at a temperature of 20°C have been taken by this method, and are shown in Figure 3 /broken line/. It can be gathered from the Figure that with increasing partial pressure of acetylene the deviation between the two curves also increases. This may be explained by the fact that during the dynamic experiments no time is available to remove the heat of adsorption, as a result of which the temperature of both the activated carbon and the gas rises. Another consequence is that under dynamic conditions the adsorbent cannot be saturated up to the equilibrium static activity $a_1 < a_s$, and this explains the deviation between calculated and measured u values. Each point of the dynamic

-- 5 --

"isotherms" calculated from the advancing velocity of the working zone, belongs to different isotherms. The ratio of the calculated and measured values of the advancing velocity of the working zone thus represents the degree of saturation of the activated carbon under dynamic conditions.

If there are two substances to be adsorbed in the gas introduced into the adsorber instead of one, these substances influence each other's adsorbability. During the resolution of partial oxidation end gas, part of the carbon dioxide will also be adsorbed beside acetylene. The influence of the presence of carbon dioxide on the adsorption of acetylene has been investigated in a special experimental series, the results of which are given in Figure 3. Keeping acetylene concentration approximately constant in the experiments, carbon dioxide concentration in the feed gas has been varied.

Table 3

$V/S = 225 \text{ cu.cm/sq.cm.min.}$

$p = 760 \text{ mm Hg}$

C_2H_2 per cent	CO_2 per cent	C_2H_2 cu.cm NPT /cu.cm	$u_{calc.}$ cm/min.	$u_{measured}$ cm/min	L_0 cm
8,7	-	8,3	2,36	2,44	3,08
8,76	2,3	8,3	2,38	2,48	3,07
8,96	5,0	8,4	2,40	2,51	3,15
8,27	8,48	7,9	2,15	2,88	3,50

It can be seen from the Table that the advancing velocity of the gas front as well as the difference between calculated and measured u values slightly increases with increasing carbon dioxide concentration. These findings agree with the results.

-- 3 --

sults of investigations dealt with in the literature, according to which smaller quantities of acetylene are retained in the case of mixture adsorption than those adsorbed from pure acetylene. Only qualitative conclusions may however be drawn from Figure 3. This is due on the one hand to the fact that the acetylene concentration is not constant, as a result of which also the value of u is changed. The second reason is the inherent inaccuracy of break through ^{point} experiments. Acetylene adsorption is only slightly decreased by the presence of carbon dioxide and the variation of u values is therefore of the same order as the experimental error in break through ^{point} experiments /5-10 per cent/. Table 3 shows however that the ~~max~~ presence of carbon dioxide does not influence acetylene adsorption considerably /for full particulars, see paper III/.

In the course of ^{the} ~~our~~ further experiments, the influence of the activated carbon humidity on acetylene adsorption was investigated. The ^{static adsorption capacity} ~~equilibrium~~ activity of the activated carbon is a very important factor as regards dimensioning of the process. Under manufacturing conditions, the ^{activated} ~~activated~~ carbon contains a certain quantity of humidity, which influences its activity to a considerable extent.

Hitherto in ^{the} ~~our~~ experiments the activated carbon was not dried by ^{heating} ~~annealing~~ it in vacuum, but by ^{putting} ~~keeping~~ the carbon in a desiccator at 150°C for 1 1/2 hrs. The carbon dried in this way contains about 0,5 - 1,0 per cent water, which corresponds to the humidity prevailing under industrial production conditions. The gas to be investigated was not dried, but charged saturated with steam at room temperature, the end gas of the ~~activity~~

partial oxidation being also saturated. In order to clear the influence of the humidity, the ^{adsorption capacity} activity of carbon towards acetylene was examined for various water contents. ^{activated}

^{The humidity} ^{activated} In part of the carbon sample water content was determined by distillation with xylene, whereas the ^{acetylene adsorption} activity of the remainder was measured according to a quick test method developed ^{for this purpose} by us. The basis of this method is as follows: Two

3 of ⁴ ⁵ ² activated carbon columns of different heights /columns of 10 and 15 cm heights were used in our experiments/ are subsequently placed in the glass tube of the apparatus shown in Figure 1. Passing ^a ^{of acetylene and hydrogen} $C_2H_2 + H_2$ gaseous mixture of identical composition through the two ^{activated} carbon columns, break through times were measured, observing the colour change of the Ilcosay reagent. The rate of the difference between the carbon heights and of the difference between the two break through times constitutes "u", i.e. the advancing velocity of the break-through gas front, since $L > L_0$. Substituting the value of "u" into equation /2/, equilibrium ^{adsorption capacity} activity may be calculated. Determination of the two break through ^{points} values can be carried out in approximately 10 minutes. Accuracy of the test is ± 5 per cent. The method is especially suitable for a rapid comparison of the ^{capacities} activities of various ^(activated) carbon samples.

In Figure 4, the carbon activities ^{of activated carbon is} γ are plotted as a function of the ^{humidity} water content of the ^{it} activated carbon /% = 12, 48 per cent acetylene/. According to the experiments, the activity for acetylene ^{adsorption capacity} rapidly decreases with increasing humidity, as a result of which the advancing velocity of the break-through gas front and the length of the working zone increased

-- 8 --

Dimensioning of a Continuous Adsorber

On dimensioning the continuous adsorber, two important objects must be taken into account, viz.:-

- 1/ The total quantity of gas to be recovered /acetylene/ should be adsorbed without losses,
- 2/ The gas adsorption capacity of the adsorber should be utilised to the greatest possible extent.

The acetylene quantity fed to the adsorber in unit time is $C_0 V$. The gas adsorption capacity of the adsorbent passing through the adsorber in unit time is $a_d S w$, where w denotes the linear velocity of the activated carbon, and a_d denotes the dynamic adsorption capacity. so-called

These two assumptions hold good, if

$$C_0 V = a_d S w$$
/2/

Hence the velocity of the moving carbon bed

$$w = \frac{C_0 V}{a_d S}$$
/3/

From equations /2/, /3/, and /5/ follows:-

$$w = u_{\text{measured}}$$

activated

The velocity of the carbon bed must therefore be set to equal the advancing velocity of the working zone.

The above relationship is valid only in case the height of the activated carbon bed above the gas feed point is greater than, or equal to, the length of the working zone $/L > L_w/$. If such is the case, the working zone in the adsorber is formed

- 3 -

along the length of L_0 , calculated from the feed point, and does not advance. If the carbon velocity in the adsorber becomes greater, i.e. when $w > u$, then

$$C_0 V < a_d S w \quad /6/$$

and

$$\frac{C_0 V}{S w} < a_d \quad /7/$$

which means that the acetylene quantity adsorbed by unit volume of activated carbon is smaller than the dynamic activity. Due to this, the activity of the carbon is not utilised to the greatest extent, and an excess quantity is circulated in the system.

On the contrary, if $w < u$, then

$$\frac{C_0 V}{S w} > a_d \quad /8/$$

and the acetylene quantity ^{adsorbed} by unit volume of carbon is larger ^{adsorption capacity} than the dynamic activity, as a result of which the working zone advances in the adsorber at a given velocity and after the length of time of $\frac{L-L_0}{u-w}$ having elapsed, it will break even through an adsorbent zone of the length L .

As a consequence, the dimensioning of the continuous adsorber must be carried out so as to meet the undernoted two requirements:-

- 1/ The carbon velocity should equal the advancing velocity of the gas front $/w = u/$, and
- 2/ The height of the adsorption zone should be greater than the length of the working zone $/L > L_0/$.

-- 10 --

Mass velocity W can be calculated from the linear carbon velocity on the basis of undernoted correlation:-

$W = S_w G$ /9/

the apparent density

where G denotes volume weight of the activated carbon g/cu.cm.

The method disclosed in the foregoing may be applied for the case also, when there are two components to be adsorbed from the carrier gas instead of one, such as acetylene and carbon dioxide. With two components to be adsorbed there are two working zones in the adsorption section, and these zones move at different velocities. The advancing velocity of the working zone of the component of lesser adsorbability, in our case carbon dioxide, is larger than that of acetylene, in this case, frontal chromatography takes actually place in the so-called "adsorption" section. With the purpose of acetylene recovery, only the adsorption of acetylene must be taken into account on dimensioning the adsorber. In the case of mixture adsorption however the components mutually lower each other's adsorbability, which means that in the presence of carbon dioxide smaller quantities of acetylene are adsorbed than from pure acetylene. From a practical standpoint this means that the length and the advancing velocity of the working zone must be determined for acetylene only in the presence of carbon dioxide of a given concentration, whereas for calculation purposes the value of "a" should be taken from the partial isotherm of acetylene.

Under these circumstances the activated carbon passing the adsorber retains the total quantity of acetylene charged, and part of the carbon dioxide, whereas the remaining quantity

-- 11 --

of carbon dioxide passes through the adsorber with the carrier gas. If it is the object of the process that only acetylene should be present in the adsorbed phase and that the carrier gas should contain the total quantity of carbon dioxide, the continuous frontal chromatography must be combined with displacement chromatography.

The continuous adsorber may be set in a way to adsorb all the acetylene and carbon dioxide from the carrier gas. In this case the dimensioning of the adsorber should be on the basis of carbon dioxide break through ^{point} i.e. the ^{of activated} ~~decisive~~ carbon velocity is determined by the advancing velocity of the carbon dioxide break-through front. Under these circumstances the activated carbon is not saturated up to its equilibrium mixture adsorption capacity.

The correlations ~~is~~ obtained ~~for~~ for the design of a continuous adsorber have been verified in a semi-continuous laboratory equipment, described in ^{the} ~~our~~ first paper. In these experiments, a gaseous mixture of nitrogen ^{and} acetylene was fed into the column. The equipment was therefore working as a continuous adsorber, since there exists a considerable difference between the adsorbabilities of acetylene and nitrogen, and adequate resolution may be ensured also by single pass adsorption.

The experiments were carried out as follows:-

By setting the carbon feeder, constant carbon velocity

X

-- 12 --

was ensured, corresponding to a linear velocity of $9 - 9.5$ ^{per} cm/min., or to a mass velocity of approximately 22 ^{per} g/min.

The gaseous mixture with an acetylene content of 7.5 per cent was fed in the upper third of the column and withdrawal of the non-adsorbed gases took place approximately 50 cm above the feed point. The feed velocity was set at a maximum value, where the ^{disengaged} exhaust gas was still acetylene-free. Condition was thus realised, i.e., the moving carbon ^{bed} velocity ^{of} was about equal to the advancing velocity of the break-through gas front. The gas retained on the activated carbon was released by heating at the lower end of the column $/200 - 250^{\circ}\text{C}/$ and by direct ^{stripping} blowing of steam; the gas was then withdrawn above the desorption section. Passing the bottom product through the cooler steam is condensed and the remaining gas ^{was} is almost pure acetylene.

On Figure 5, the variation of the ^{of} acetylene quantities ^{are} fed and produced respectively is plotted as a function of time. The experiments were conducted in a way to produce an acetylene free overhead product. The loss in acetylene is the result of incomplete desorption in practice on the one hand, and of the dissolution of acetylene in the condensing water upon cooling the bottom product on the other hand. Due to the above losses, the acetylene quantity ^{fed} charged will serve as a basis for adsorption calculations.

At an acetylene concentration of 7.5 per cent of the batch experiments, and at a gas feed velocity of 100 ^{per} cu.cm/min.,

-- 13 --

i.e. 836 cm/min, used in the moving bed runs, the advancing rate velocity of the gas front will be:-

$$u_{\text{measured}} = 8.45 \text{ cm/min}$$

which is closely equal to the carbon velocity 9 cm/min. According to equation /3/, the adsorbed quantity is constant:-

$$q_d = \frac{C_0 V}{S_w} = \frac{7.3 \cdot 836}{8.45} = 7.22 \text{ cu.cm/cu.cm} = 14.44 \text{ cu.cm/gr}$$

/the volume-weight of the activated carbon $S = 0.5 \text{ g/cu.cm}$ /
apparent density

In moving bed experiments at a carbon velocity of 22 g/min 300 cu.cm acetylene was fed on an average per minute.

Hence the charge of the activated carbon amounts to

$$\frac{300}{22} = 13.6 \text{ cu.cm/gr}$$

acetylene, which is also in fair agreement with the calculated value of 14.44 cu.cm/gr.

No detailed investigations have been carried out in connection with working zone length, but certain conclusions may be drawn from the diagrams in Figure 5.

The length of the adsorption section in the laboratory equipment amounted to 50 cm, which is considerably larger than the value to be expected from fixed bed experiments. It can be seen in Figure 6 that for a short time feed gas velocity was increased to approximately 750 cu.cm/min, during the experiment without any acetylene emerging in the overhead product. This ^{breaking through} means that the length of the adsorption section considerably exceeded that of the working zone, as in spite of the nearly

-- 14 --

twofold gas front advancing velocity " u ", due to greater gas velocity, the acetylene did not break through the carbon bed.

Dimensioning of a continuous moving bed adsorber can be carried out on the basis of experimental results and of the above disclosed correlations. If the adsorption process is combined with displacement chromatography, this being in general the case with continuous gas chromatography, the calculations must be modified, and gas ^{passing} streaming from the chromatographic section towards the adsorber, i.e. working of the chromatographic section also taken into account.

S u m m a r y

The influence of flow velocity, of acetylene concentration and of the presence of carbon dioxide on the dynamic adsorption of acetylene has been investigated experimentally. Separate experimental series has been carried out for the determination of the influence of humidity on adsorption. Correlations proved in fixed bed experiments have been applied to the description of continuous moving bed adsorber. The correctness of ^{the} assumptions have been proved in a laboratory apparatus with moving bed.

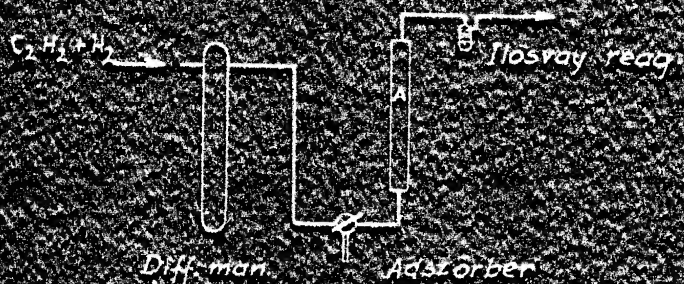
Continuous Gas Chromatography II

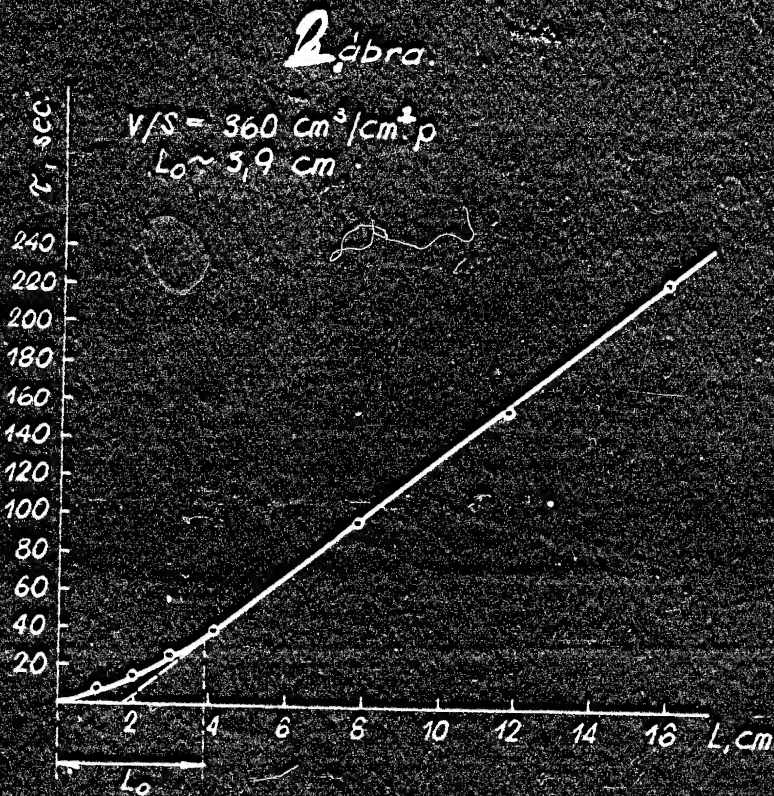
List of Figures

- the Determination of
- Figure 1 - Apparatus for the Plotting Break Through Curves; Differential Manometer; Adsorber; Ilosvay-Reagent
- Figure 2 - $V/S = 360 \text{ cu.cm/sq.cm.p. per minute}$
- Figure 3 - Adsorption of C_2H_2 ; cu.cm NTP/gr ; Isotherms; Dynamic measurements (S.K.P.)
- Figure 4.- Dynamic Activity as a Function of Carbon Humidity; Water Content in Wt.Per Cent; $C_2H_2 \text{ cu.cm/gr.}$
- Figure 5 - Adsorption of $7.3\% \text{ } C_2H_2 + 92.7\% \text{ } N_2$ Mixture on Moving Carbon Bed; Feed Gas /10 cu.cm/min. unit/ ; C_2H_2 Fed; Bottom Product C_2H_2 ; cu.cm/min - hr ; Time;
- Figure 22 - Cooler; Cooling Water; Adsorber; Rectification Column; Rectifier; Stripping Steam; Dowtherm; Ventilation; Feeder

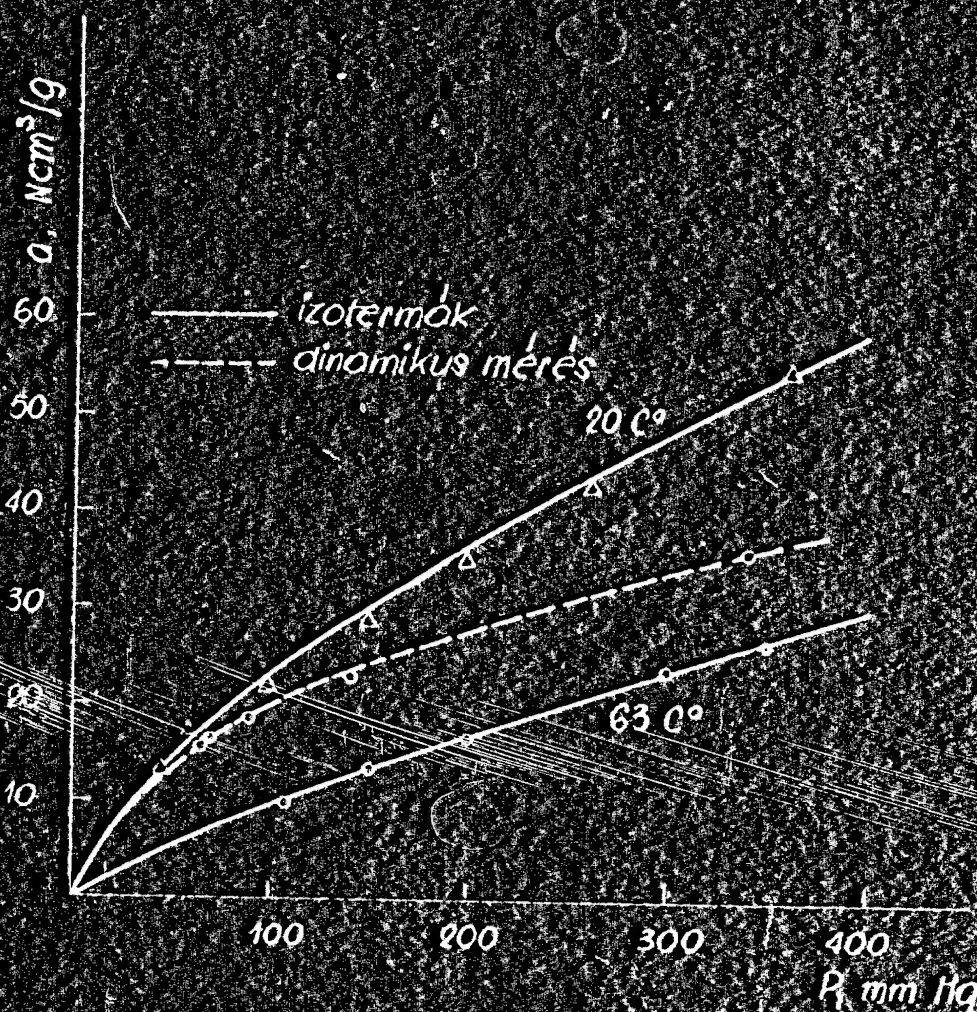
1. ábra

Átviteli görbe felvételére szolgáló készülék



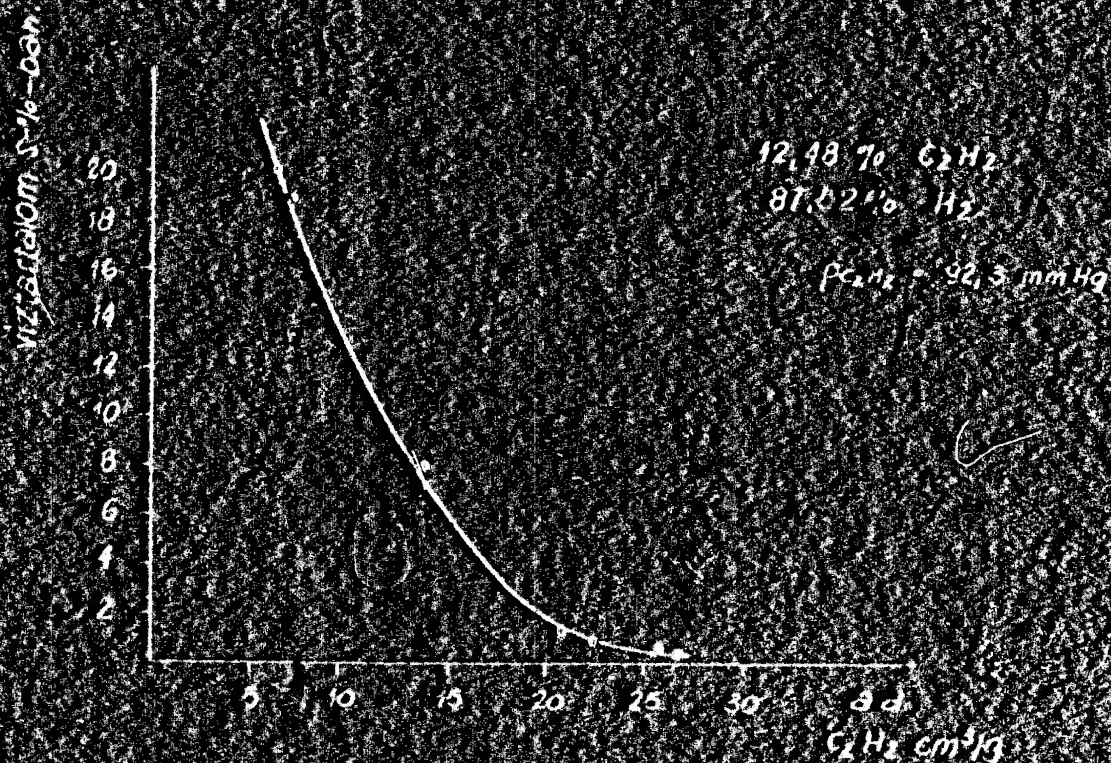


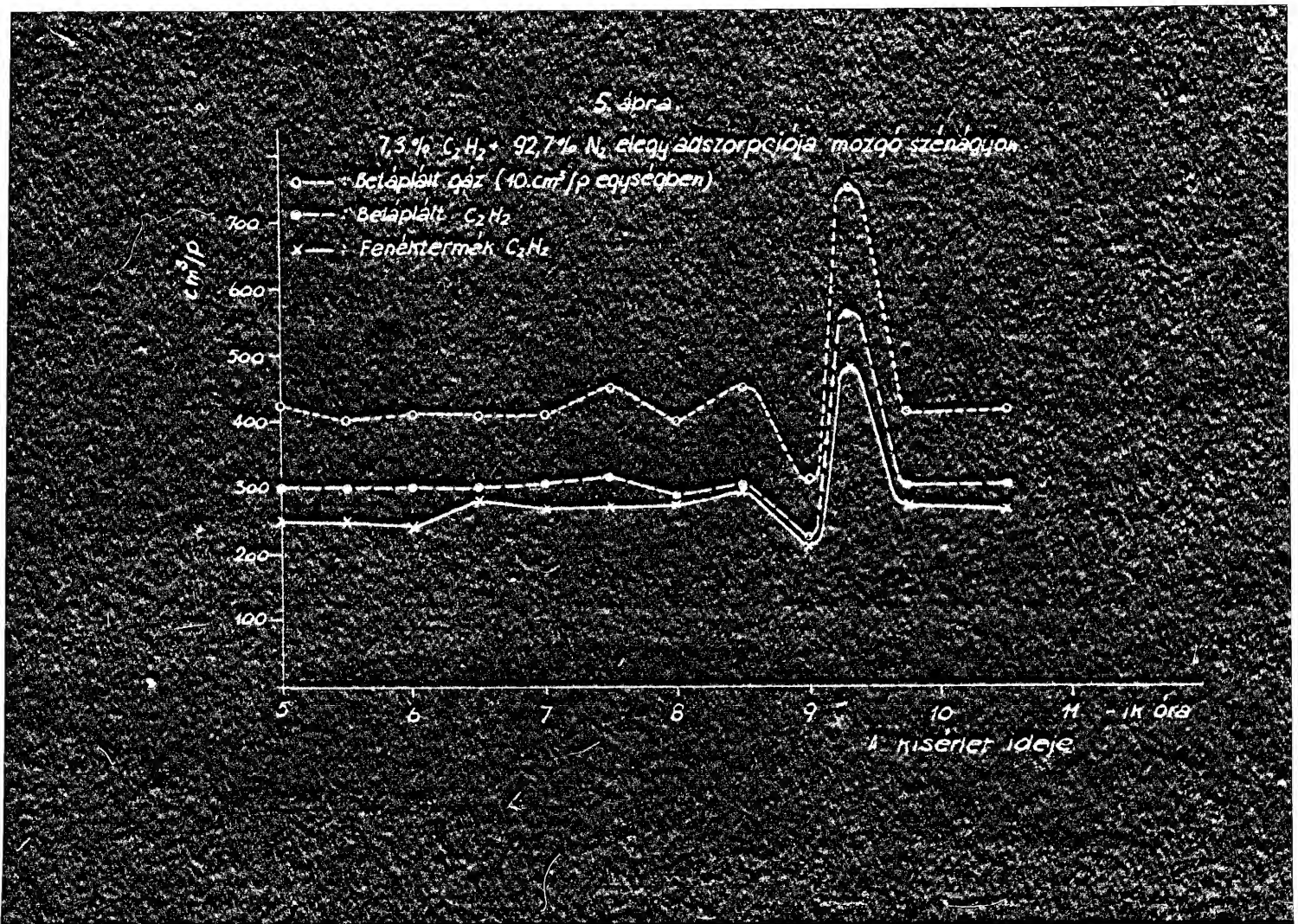
Zóbra

 C_2H_2 adszorpciója

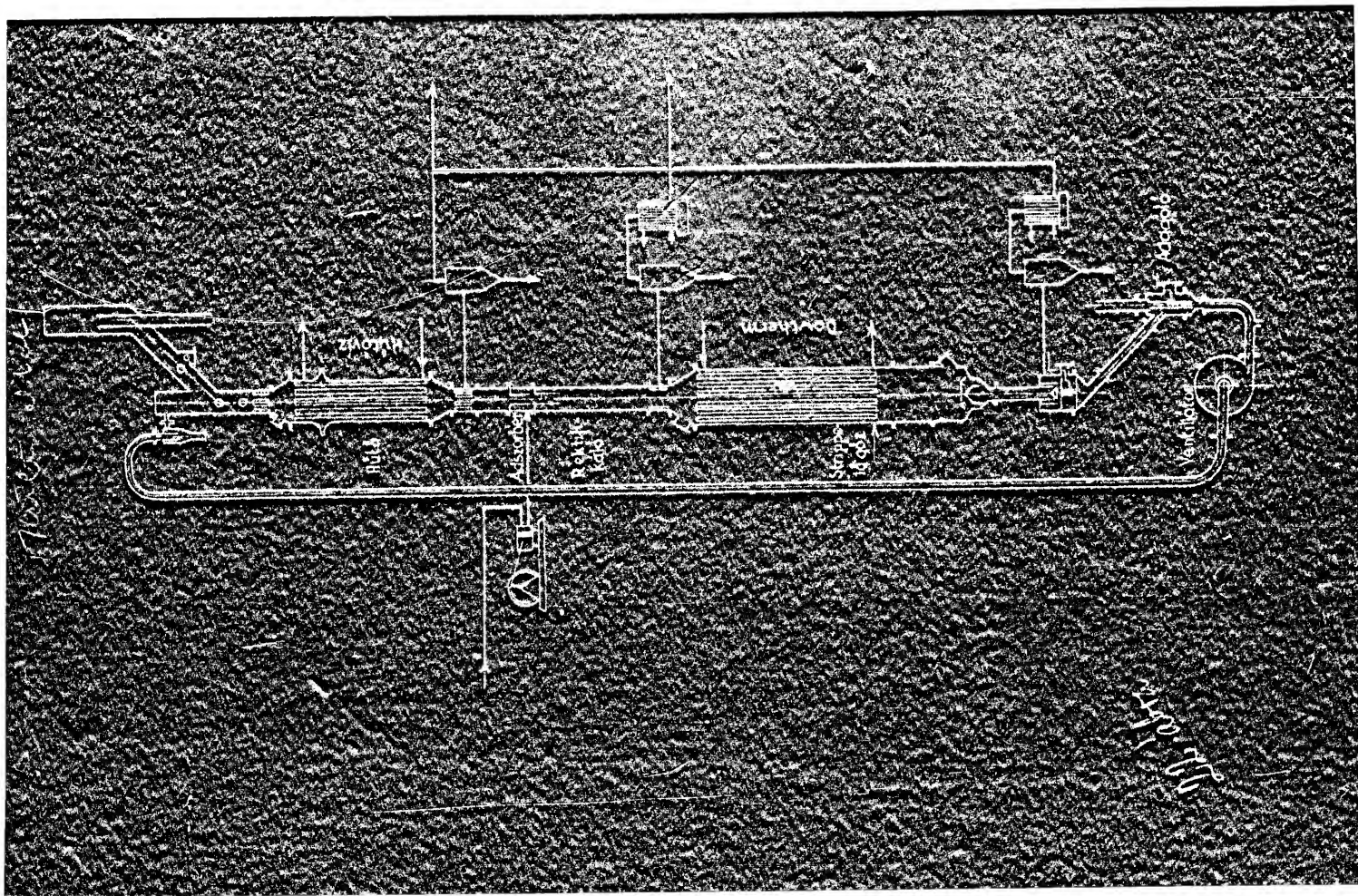
4. ábra

A dinamikus aktivitás függése a szén nedvességtartalmától





Sanitized Copy Approved for Release 2010/03/12 : CIA-RDP80T00246A038900390001-8



Sanitized Copy Approved for Release 2010/03/12 : CIA-RDP80T00246A038900390001-8

CONTINUOUS GAS CHROMATOGRAPHY III

Investigation of the adsorption equilibria of acetylene-carbon dioxide mixture

Dr. P. Benedek and L. Szepegy

With the development of continuous gas chromatography, a continuous adsorption operation has been realised for the resolution of gaseous mixtures, which is similar to fractional distillation. As a consequence of this, it has become necessary to investigate adsorption equilibria and adsorption of gaseous mixtures, which have hardly been dealt with up to the present time.

Markham and Benton have tried to apply the Langmuir equation in the calculation of adsorption from mixtures /1/. The values obtained from this equation agree to the experimental data only in an exceedingly narrow range. In a recent work, Bering and Serpinski /2/ have shown the theoretical contradictions of it on the basis of thermodynamic considerations. Recently, Broughton /3/ has carried out the thermodynamic analysis of mixture adsorption. Due to the theoretical inadequacy of the correlation deduced by him, this also supplied values deviating from experimental data. Beside the above cited papers, there are some other publications endeavouring to describe mixture adsorption phenomena.

/1/ E.O. Markham, A.P. Benton: J. Am. Chem. Soc., 63, 497 /1941/

/2/ B.P. Bering, V.V. Serpinski: Zs. Fiz. Him., 26, No. 2, 253/1952/

/3/ D.B. Broughton: Ind. Eng. Chem., 40, 1506 /1948/

-- 2 --

Owing to influences among the components, the deduction of a correlation, on the basis of which the adsorption from a mixture could reliably be calculated knowing only the isotherms of pure gases, is not very promising from a theoretical viewpoint. No data have yet been published dealing with the adsorption equilibrium of acetylene-carbon dioxide mixture.

Description of the laboratory adsorption apparatus:

Adsorption equilibria ^{were measured} experiments have been carried out in the apparatus shown in Figure 1. The 13 mm diameter glass tube placed in an ultrathermostat and surrounded by a water jacket is able to contain 10 gr activated carbon. One side of the adsorber is connected with a buret of 500 ml capacity, and the other side with a 1000 ml buret, having 1 and 2 ml graduations respectively. The burets serve as liquid traps. They ^{sodium chloride} contain saturated common-salt solution, which has been shaken with the gaseous mixture to be investigated before starting the experiment, in order to saturate the solution with gas. Due to the vapour pressure of the liquid, the total adsorbed quantity was somewhat smaller than the value found in our comparison tests with Hg as liquid trap. According to experimental data of Lewis, Gilliland, and co-workers /4/, the relative adsorption capacity of two components ^{do} referred to one another is not changed in the presence of a third component. This has been confirmed by our control

/4/ V.K.Lewis, P.R.Gilliland, B.Chertow, W.P.Calogari
Ind.Eng.Chem., 42, 1319/1950/

-- 3 --

measurements and the carbon dioxide - acetylene equilibrium has not been influenced by the presence of ^{water vapour.} ~~steam~~. In order to simplify the method, the above described liquid trap has been used for our measurement series.

Adsorption measurements were carried out on activated carbon of Hungarian make, marked NUXIT A; the same quality was applied in the pilot plant also. Prior to the experiments, the carbon was dried in a desiccator at 150 °C for 1,5 hrs in order to remove the adsorbed ^{humidity} ~~steam~~, and was then cooled, isolated from air, and weighed into the apparatus. The latter is suitable for the purpose of plotting both isotherms and equilibrium curves.

Carbon dioxide applied in the measurements was produced from dry ice, and had a purity of 98-99 per cent. Acetylene of an average purity of 95-96 per cent was taken from a flask.

Carbon dioxide was ^{analyzed} ~~determined~~ in an Orsat apparatus by absorption in KOH of 33 per cent. Acetylene ~~xxx~~ analysis was also carried out in an Orsat apparatus, with basic mercuricyanide solution as absorption liquid. Analysis of carbon dioxide - acetylene mixtures cannot be effected in an Orsat apparatus with accuracy, as also acetylene is absorbed in the ^{potassium hydroxide solution} ~~basic liquid~~. Carbon dioxide was therefore determined separately in part of the sample by means of sodium ^{lime} carbonate, where no acetylene is retained at all, and from ^{an other} ~~the remainder~~ of the sample the total quantity of carbon dioxide is found.

+ acetylene was measured in an Orsat apparatus.

Determination of
Plotting the Isotherms.

10 gr of the dried and cooled activated carbon is weighed into the adsorber and the ultrathermostat is connected. By means of the ultrathermostat, the temperature of the activated carbon is maintained constant during the experiments with an accuracy of $\pm 0,2 - 0,5^{\circ} \text{C}$. Acetylene or carbon dioxide is then ^{measured} weighed into buret /1/ of 100 ml capacity, and the volume is recorded. The apparatus is operated at constant, atmospheric, pressure and the individual points of the isotherm are obtained by mixing the gas ^{measured} weighed in with hydrogen in different proportions, and the hydrogen - acetylene, or hydrogen - carbon dioxide mixture is then passed through the adsorber. Hydrogen adsorption being negligible, it does not cause considerable inaccuracy when plotting the isotherm.

Before starting the gas flow, the adsorber is evacuated with a vacuum pump by setting the three way cock, in order to remove the adsorbed air. At the same time the apparatus is controlled for leakages. If the apparatus is impervious to gas, the vacuum pump does not deliver air ^{after} upon evacuating the adsorbed air.

The dead space of the apparatus must be known for the purpose of calculating the adsorbed gas volumes. Determination of the dead space is carried out by means of hydrogen gas which has been ^{measured} weighed into buret /2/. After evacuating the

of the dead space is directly given by the decrease of hydrogen in the buret, the adsorbed hydrogen quantities being negligible. The largest deviation in the determination of dead space by the above method does not exceed 3-5 per cent of the adsorbed quantities, even in the range of small partial pressures.

Determination of individual points of the isotherm is effected as under:

Upon evacuating the air from the adsorber, the connection of the vacuum pump is closed and the two burets opened towards the adsorber. By lifting the level vessel of buret /1/, gas is slowly transferred into buret /2/, and returned into buret /1/ again. This gas transfer backwards and forwards is continued as long as the gas volume in the buret does not get constant. According to experiments, after 30 minutes, i.e. approximately 10-15 transfer manipulations, the equilibrium does not change perceptibly. Acetylene, or carbon dioxide content of the remaining gas is determined in per cent, and knowing the barometer pressure the partial pressure of the gas can be calculated, which in this case represents equilibrium pressure. Knowing the quantities of both ^{measured} weighed in gas and remainder gas, the adsorbed gas ^{or} quantity may be calculated taking into account the dead space, and reduced to normal pressure and temperature. The next point of the isotherm is taken from an acetylene /carbon dioxide/ - hydrogen mixture of different composition.

-- 6 --

The isotherms for acetylene and carbon dioxide taken at 20°C are shown on Figure 2.

Determination

Plotting of Equilibrium Curves:-

Determination

Plotting of the equilibrium curve is carried out in a similar way to that of the isotherm. Acetylene and carbon dioxide are weighed into the buret and no hydrogen dilution is applied. It is much more difficult to control the establishment of equilibrium here, and separate experiments have been carried out to investigate the problem.

To approach the adsorption equilibrium, the following experiments have been made:- Adsorption of first acetylene and then carbon dioxide, and adsorption of first carbon dioxide and then acetylene, and finally feeding of acetylene-carbon dioxide mixture. According to ^{the} our experiments, approximately 20 transfer manipulations of about 2 minutes each are necessary to reach equilibrium. After 10 transfers /abt. 20 minutes/, if acetylene has been fed first, about 30-50 per cent larger value is obtained than the actual separation factor, whereas when carbon dioxide has been fed first, the value measured is 30 - 50 per cent smaller. After transfer manipulations of 40 minutes, identical separation factor values are obtained starting from both sides. In the case of gaseous mixture feed, 30 minutes transfer manipulations are enough to suitable approach to equilibrium. Experimental

-- 7 --

data show the results of 30 and 40 minutes transfer manipulations respectively.

Reading the volume of the gas remainder upon conclusion of the gas transfer, the acetylene and carbon dioxide content of the equilibrium gas phase was determined. Taking into consideration the dead space, the adsorbed quantities of each gas have been calculated on the basis of the material balance of the feed gas and the gas remainder, and reduced to normal pressure and temperature. Equilibrium measurements have been carried out at 20, 50 and 90 °C to investigate the acetylene - carbon dioxide equilibrium, i.e. the temperature function of the separation factor α . In all three cases the temperature of the adsorbent has been set and maintained constant by means of an ultrathermostat.

Table 1 shows the measured values of the adsorption of acetylene - carbon dioxide mixture at 20 °C.

Final results of equilibrium measurements at 50 °C and 90 °C are presented in Table 2.

1. táblázat.

acetilén-szén-dioxid elegy gáz-adszorbatum egyensúlya Murdt A aktív szénen 20
C°-on és atmo. zéró-kus nyomáson /730-745 mm Hg absz./

Beért C_2H_2 cm ³	366,60	803,0	753,0	625,0	470,0	376,0	375,0	192,0	70,8
Maradék C_2H_2 cm ³	168,0	151,2	142,2	121,9	91,5	57,2	55,8	35,4	12,9
Beért CO_2 cm ³	70,2	125,6	190,0	309,8	435,0	490,0	502,0	775,0	705,0
Maradék CO_2 cm ³	29,2	47,6	81,0	124,0	206,0	135,8	190,2	353,0	301,0
Adszorbeált C_2H_2 ncm ³ /g	64,3	59,2	55,2	45,7	34,4	29,2	29,1	14,2	6,02
Adszorbeált CO_2 ncm ³ /g	3,77	7,03	9,97	17,04	25,35	27,62	23,35	33,45	44,2
Csúcs adszorbeált "	68,07	66,23	65,17	62,74	59,75	57,02	57,45	52,65	50,22
C_2H_2 mol.ört. a gázfázis- bűnt. $\gamma_{C_2H_2}$	0,853	0,762	0,647	0,496	0,303	0,236	0,227	0,091	0,041
C_2H_2 mol.ört. az adz. fázis- bűnt. $\gamma_{C_2H_2}$	0,945	0,892	0,847	0,723	0,576	0,512	0,506	0,269	0,120
Elválasztási tényező / /	2,95	2,58	3,03	2,72	3,00	3,40	3,49	3,67	3,19

40 perces kísérletek

átlagos = 3,11

-- 9. --

Table 2

Equilibrium data of acetylene - carbon dioxide mixture at
50 and 90°C respectively and at atmospheric pressure
/735 - 745 mm Hg abs./

t°	$y_{\text{C}_2\text{H}_2}$	$x_{\text{C}_2\text{H}_2}$	α	α mean value
50	0,724	0,91	2,73	
	0,539	0,773	2,91	
	0,40	0,642	2,79	
	0,372	0,669	3,41	2,91
	0,251	0,481	2,76	
	0,243	0,426	2,94	
	0,099	0,231	2,73	
90	0,76	0,902	2,91	
	0,668	0,83	2,43	
	0,438	0,664	2,64	2,58
	0,233	0,452	2,71	
	0,138	0,268	2,29	

Literature Review and Evaluation of the Experiments:-

Recently, Lewis, Gilliland, and co-workers /4/, as well as Bering and Serpinski /5/ have made important contributions to the study of adsorption equilibria. Lewis and co-workers have investigated equilibrium relationships of hydrocarbon mixtures on activated carbon and silicagel, and

/5/ B.P.Bering, V.V.Serpinski, Izv.AK.Nauk OKh, 6, 997 /1952/

-- 10 --

have published over 30 curves of binary gaseous mixtures. The influence of gas composition, temperature, and pressure on adsorption equilibrium has been investigated by them. Dissimilar to liquid-vapour equilibrium, the equilibrium curve with adsorption equilibrium has been taken by them for a given total pressure and constant temperature. The expression used for the selectivity of adsorption is essentially the same as the relative volatility, α , well known from distillation calculations:-

$$\alpha = \frac{x_b y_a}{y_b x_a} = \frac{y_a N_b}{y_b N_a} \quad /1/$$

where x denotes the mole fraction of the components in the adsorbed phase,

y the mole fraction of the components in the gas phase,

a the component of lesser adsorbability,

b the component of higher adsorbability,

N_a and N_b denote the adsorbed quantities from the mixture /mole/kg/.
 a b

With binary mixtures, the value of the fraction remains unchanged, if the adsorbed quantities are substituted in equation /1/, instead of the mole fraction of the substance to be adsorbed.

With adsorption, the factor α is usually termed separation factor or selectivity coefficient. According to experimental data, the separation factor α is practically independent from gas composition at constant total pressure, and slightly decreases with a rise in pressure. No details have

been communicated as to the effects of temperature.

If α is independent of the gas composition at a given temperature and pressure, the equation of the equilibrium curve will be similar to the distillation equation, hence:-

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)/x} \quad /2/$$

and

$$x = \frac{y}{\alpha - (\alpha - 1)/y} \quad /3/$$

where y and x are the mole fractions of the component of lower adsorbability, in the gas and adsorbed phase, respectively.

According to their experimental data, the following correlation holds good for the quantities adsorbed from a mixture

$$\frac{N_a^0}{N_a^0} + \frac{N_b^0}{N_b^0} = 1 \quad /4/$$

where N_a^0 and N_b^0 denote the adsorption /mole/kg/ of the pure component at the total pressure of the mixture and at a given temperature.

This equation was originally set up by Williams for the adsorption from liquid mixtures.

Experimental data obtained in the examination of several binary mixtures showed a maximum deviation of 5 per cent from the straight line representing equation /4/ in coordinates $N_a^0/N_a^0 + N_b^0/N_b^0$. The same equation holds good for multi-component systems also.

$$\sum N_i / N_i^0 = 1 \quad /5/$$

-- 12 --

Bering and Serpinskiĭ evaluated their experimental data also on the basis of equations /1/ and /4/, and at the same time proved their validity.

From the mole fraction data of the gas phase and adsorbed phase, represented in Table 1, the equilibrium curve may be constructed, as shown in Figure 3. In the last row of the Table, values of α are given, calculated from equation /1/. On the basis of experimental data, the value of α is practically independent of the gas composition, in fair agreement with the experiments of Lewis and co-workers, as well as those of Bering and Serpinskiĭ. The maximum deviation π of the mean value /3,11/ is 16 per cent, the average deviation amounts to abt. 10 per cent. This agreement seems to be fair as against the accuracy of liquid-vapour equilibrium measurements too. It is to be mentioned that among the α values calculated by us from the data of very precise mixture adsorption experiments of Bering and Serpinskiĭ, more than 20 per cent deviation from the mean can also be found. The equilibrium values taken at 50° and 90° are also given in Figure 3. Hardly any data have been published covering the correlation of the separation factor and temperature. According to most of the investigators, the separation factor is independent from temperature; some of them, however, state that it slightly decreases with increasing temperature. The mean value of our measurement data

- 13 -

at various temperatures appear to confirm that the value of α decreases somewhat with temperature rise.

Our experimental data were also revised on the basis of equation /4/ proved by Lewis and co-workers. According to this, in coordinates N/N^0 and N/N^0 the experimental data are represented by a straight line, cutting both axes at unit length. The above plot is shown on Figure 4. It can be gathered from this, that the experimental data form a straight line with fair approximation, and that the average deviation amounts to abt. \pm 5 per cent. Equation /4/ is therefore suitable for rendering the quantitative relations of the adsorption from acetylene-carbon dioxide mixture investigated by us.

If equations both /1/ and /4/ are valid, the gas quantities adsorbed from the mixture may be expressed as a function of the mole fractions of the gas phase and the adsorbed phase respectively.

Eliminating N_b from the two equations, upon the necessary substitutions and reductions we have:-

$$N_a = \frac{N_a^0 N_b^0 \gamma}{N_b^0 \gamma + \alpha N_a^0 / (1 - \gamma)} \quad /6/$$

Similarly, expressing N_b :-

$$N_b = \frac{N_a^0 N_b^0 \alpha / (1 - \gamma)}{N_b^0 \gamma + \alpha N_a^0 / (1 - \gamma)} \quad /7/$$

Substituting into equations /6/ and /7/ the partial pressures instead of the mole fractions, an explicit expression

-- 14 --

of the partial adsorption isotherms is obtained. In Figure 2, the partial isotherms of acetylene and carbon dioxide, calculated in this manner, have been plotted with broken line, at a pressure of $P = 670$ mm Hg. The value of P is smaller than the atmospheric pressure, due to inert contaminations of the acetylene and carbon dioxide being enriched in the equilibrium gas phase. It can be seen from the partial isotherms that the adsorption of both components decreases in mixture adsorption. The shape of the isotherm of the component with higher adsorbability is not changed, and the amount adsorbed decreases only slightly. The adsorption of the component of lesser adsorbability, in this case that of the carbon dioxide, decreases considerably, and the shape of its partial isotherm is also altered.

Adding equations /6/ and /7/, the total adsorbed quantity, N , is obtained:-

$$N = N_a + N_b = \frac{N_a^0 N_b^0 [y + \alpha / (1 - y)]}{N_b^0 y + \alpha N_a^0 / (1 - y)} \quad /8/$$

For the purpose of further calculations, it is advisable to express the value of N using thermole fractions of the substance to be adsorbed, on the basis of equation /2/

$$N = N_a + N_b = \frac{N_a^0 N_b^0}{N_b^0 x + N_a^0 / (1 - x)} = \frac{N_b^0}{1 + \beta - 1/x} \quad /9/$$

where

$$\beta = \frac{N_b^0}{N_a^0}$$

- 15 -

Application of equation /9/ is disclosed in Part IV, in connection with the calculation of the chromatographic column.

Figure 5 shows the variation of the adsorbed acetylene, carbon dioxide and total adsorbed quantities as a function of the acetylene mole fraction of the equilibrium gas phase, on the basis of data enumerated in Table 1. The two limits are the quantities adsorbed from the pure components at the total pressure of the mixture, viz. $P = P_{C_2H_2} + P_{CO_2}$.

The total quantity adsorbed from the mixture is between the values of the quantities adsorbed from the two components in a pure state. The partial isotherms may be constructed directly from the data represented in Figure 5.

S u m m a r y

The adsorption equilibrium relations of the gaseous mixture acetylene - carbon dioxide have been investigated on activated carbon ^{marked} designated NUXIT A. The isotherms of the pure components have first been taken in a laboratory apparatus under dynamic conditions. The equilibrium curve of the gas - adsorbed substance has then been taken in the whole range of composition by means of examining mixtures of various composition. The factor α , used for the characterisation of the separation, has been found constant, independent of gas composition, which is in agreement with literature data. According to equilibrium measurements at various temperatures, factor α somewhat decreases with increasing temperature.

-- 16 --

The ^{obtained} data on mixture adsorption may be rendered suitable by the equation /4/, proved by Lewis and co-workers. The above mentioned correlation is therefore suitable for the quantitative description of adsorption processes from mixtures and it has been used by us in calculations covering the rectification section of the continuous gas chromatographic ^{unit} equipment.

In order to investigate quantitative relationships of mixture adsorption, the partial isotherms and the adsorbed quantities have been plotted as a function of gas phase composition. In mixture adsorption, smaller quantities are adsorbed from both components, than the adsorbed quantities from a pure component, i.e. they mutually lower each other's adsorption. Whereas the adsorbed quantity of the component with lesser adsorbability decreases to a considerable extent, this effect is only very slight with the component of higher adsorbability.

It must finally be mentioned, that it was not the aim of our laboratory measurements to arrive at results of scientific accuracy, and we ^{it was} only wanted to obtain the necessary equilibrium data and correlations for the design of the continuous gas chromatographic column with adequate accuracy for design purposes.

Teljesen kimerült állapotban.
 Van belső potenciális energia.

$$\frac{1}{L} = \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{L} \right) \quad \text{1. feladat}$$

2. feladat 23-24 (feladat)
 Teljesen kimerült állapotban.

Alkalmaz!

A Tiszta gázok adszorpciója során a rendszer energiája csökken!!

Bevezetjük az adszorpciót a rendszerbe, ahol a rendszer energiája csökken, a rendszer hőmérséklete emelkedik, a rendszer térfogata csökken, a rendszer sűrűsége emelkedik. A rendszer energiájának csökkenése a rendszer hőmérsékletének emelkedésével jár együtt.

Gázok adszorpciója

Hívjuk és kimerült.

Tiszta gázok adszorpciója izotermálit Langmuir levezetése szerint az alábbi egyenlet írja le:

$$C_A = \frac{abp}{1 + bp} \quad \text{1/}$$

ahol C_A az 1 g adszorbens által adszorbeált Mol-ek száma,
 p a nyomás atmoszférában
 a és b állandók.

Már maga Langmuir², majd később Sips³ javasolt egy olyan, 1/1-hez hasonló izoterma egyenletet, melyben a nyomás valamilyen hatványon szerepel

$$C_A = \frac{abp^n}{1 + bp^n} \quad \text{2/}$$

A 2/ izoterma egyenletet Koble és Corrigan⁴ a termodinamikai egyensúly feltételéből vezetik le. Levezetésük általánosított, vagy a következő:

Az adszorpció kémiai reakcióval jár együtt. Egy vagy több molekula egy vagy több aktív centrummal egy elemi adszorbatumot képez. A keletkező elemi adszorbatumok száma azonos a résztvevő centrumok számával. A centrumok ekvivalensek. A legegyszerűbb esetben 1 Mol. egy centrummal alkot egy elemi adszorbatumot, és a Langmuir által eredetileg társított

Kémiai reakció, vagy n és L a hőmérséklet és nyomásból függően meghatározott egyenlettel írható le.

Alkalmaz!

Modell: 1.
2.
3.
4.

- 2 -

galt eset. Első közelítésben tételezzük fel, hogy az adszorpcióban szimmetrikus disszociáció történik pl.



/3/

ahol A_2 az adszorbeálendő gáz, mely két atomos molekula

1 egy aktiv centrumot jelent

AI pedig egy elemi adszorbátumot.

Általánosítva



MAFKI
al858

/4/

ahol a és q stoichiometrikai egyenlet együtthatói

A^a = A molekula egy része./a továbbiakban A^a helyett AI -t írunk/

A termodinamikai egyensúlyi állandó K_A

$$K_A = \frac{C_{AI}^q}{C_A^a \cdot C_I^q}$$

/5/

ahol C a koncentrációt jelenti.

Fejessük ki C_{AI} -t C_A -val:

$$C_A = \frac{a}{q} \cdot C_{AI}$$

/6/

Az összes centrumok koncentrációja:

$$L = C_I + C_{AI}$$

/7/

$\frac{a}{q}$ AI -t nagyobb nem lehet, mert egy centrum max. 1 molekulát tartalmazhat.

- 3 -

Helyettesítsük be /7/ egyenletbe C_A kifejezését /5/-ből,
majd C_{A1} C_A -val /6/-ből, és rendezzük C_A -ra /7/-et.

$$C_A = \frac{\frac{a}{2} LK_A \frac{1}{p_A} \frac{1}{p_A}}{1 + K_A \frac{1}{p_A} \frac{1}{p_A}} \quad /8/$$

Vezessük be a következő jelöléseket:

$$\frac{a}{2} = n \quad /9/$$

$$K_A \frac{1}{p_A} = K_A' \quad /10/$$

$$\frac{aL}{2} = nL = L_A \quad /11/$$

$$L = \frac{L_A}{n}$$

ezekkel a jelölésekkel /8/ így írható:

$$C_A = \frac{L_A K_A' p_A^n}{1 + K_A' p_A^n} \quad /12/$$

En az egyenlet teljesen azonos a /2/ egyenlettel.

Ha a mind a két oldalnak a reciprokát vesszük és rendezzük az egyenletet

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{L_A K_A'} \frac{1}{p_A^n} + \frac{1}{L_A} \quad /13/$$

illetve

$$\log \frac{1}{C_A} - \frac{1}{L_A} = n \log \frac{1}{p_A} + \frac{1}{L_A K_A'} \quad /14/$$

alakot nyerünk.

Vedj: az elsőben L -en a Lewis - ömlesztés
Vedj: másodikban L -en a Lewis - ömlesztés.

Hasonló alakú izoterma egyenletet kapunk akkor is, ha a nem szimmetrikus disszociációt tételezzük fel, pl.:

$$aA + q_1 = A_1 + A_2 + \dots + A_q \quad /4.a/$$

de ebben az esetben /10/ és /11/ összefüggés nem érvényes, bár L_A és K_A hasonló egyszerű kapcsolatban van L_{-1} , illetve K_{-1} -vel.

A fenti elképzelésnek megfelelően értelmezettjük binér vagy ennél többkomponensű gázkeverékek adszorpcióját is. Tételezzük fel, hogy mindkét komponens adszorpciója szempontjából ugyanannyi centrum jön számításba, tehát $L_A = L_B$ ^{konstanst}

Binérgáz adszorpcióját a következő stöchiometriai egyenlettel írjuk le:

$$aA + q_1 = qA_1$$

MÁFKI
al862

/4/

$$bB + p_1 = pB_1$$

/5/

A termodinamikai egyensúlyi állandók:

$$K_A = \frac{C_{A1}^q}{C_1^q P_A}$$

/3/

$$K_B = \frac{C_{B1}^p}{C_1^p P_B}$$

/6/

C_A ill. C_B kifejezések:

- 5 -

$$C_A = \frac{a}{q} C_{A1} \quad /6/$$

$$C_B = \frac{b}{p} C_{B1} \quad /17/$$

Az összes centrumok koncentrációja:

$$L = C_1 + C_{A1} + C_{B1} \quad /18/$$

/5/-ből, ill. /16/-ből kifejezhető C_1

$$C_1 = \frac{C_{A1}}{\frac{1}{K_A} \frac{a}{p_A}} = \frac{C_{B1}}{\frac{1}{K_B} \frac{b}{p_B}} \quad /19/$$

/6/-ből és /14/-ből behelyettesítve:

MAFKI
al864

$$C_1 = \frac{\frac{a}{q} C_A}{\frac{1}{K_A} \frac{a}{p_A}} = \frac{\frac{b}{p} C_B}{\frac{1}{K_B} \frac{b}{p_B}} \quad /20/$$

Helyettesítsük be /18/-ba /19/ és /20/ alapján:

$$L = \frac{\frac{a}{q} C_A}{\frac{1}{K_A} \frac{a}{p_A}} + \frac{a}{q} C_A + \frac{b}{p} C_B \frac{\frac{1}{K_B} \frac{b}{p_B}}{\frac{1}{K_A} \frac{a}{p_A}} \quad /21/$$

- 6 -

Vezessük be ismét a /9/ /10/ és /11/, valamint a következő jelöléseket

$$\frac{b}{r} = n$$

/22/

$$K_B^{\frac{1}{r}} = K_B^*$$

MAFKI
al857

/23/

$$\frac{b}{r} L = nL = L_B$$

/24/

a rendezzük /21/-et C_A -ra:

$$C_A = \frac{L_A K_A^* p_A^n}{1 + K_A^* p_A^n + K_B^* p_B^m}$$

/25/

C_B kifejezése hasonló alakú

$$C_B = \frac{L_B K_B^* p_B^m}{1 + K_A^* p_A^n + K_B^* p_B^m}$$

/26/

Az így kapott parciális izotermák már nem átbármolhatók egyszerre, mint az egyedi izotermák, viszont az egyedi izotermák alapján megszerkeszthetők.

- 7 -

Fejezzük ki az adszorbeált fázis összetételét a gásfázis összetételének függvényében:

$$x_A = \frac{q_A}{q_A + q_B} = \frac{L_A K_A^s p_A^n}{L_A K_A^s p_A^n + L_B K_B^s p_B^n} \quad /27/$$

Az egyenletet egyszerűsítve és a

$$p_B = p - p_A \quad /28/$$

MAFKI
al859

és

$$y_A = \frac{p_A}{p} \quad /29/$$

egyenletek alapján behelyettesítve /27/ így rendezhető:

$$x_A = \frac{y_A^n}{y_A^n + \frac{L_B K_B^s}{L_A K_A^s} / 1 - y_A^m p^{m-n}} \quad /30/$$

Kifejezhetjük α -t, melyet a relatív illékonysághoz hasonlóan definiálunk:

$$\alpha = \frac{y_A / 1 - x_A}{x_A / 1 - y_A} \quad /31/$$

ahol az A index az illékonyabb komponenst jelenti.

/30/-at /31/-be helyettesítve és rendezve az egyenletet

$$\alpha = \frac{L_B K_B^s}{L_A K_A^s} \frac{1 - y^{m-1}}{y^{n-1}} p^{m-n} = \alpha \frac{1 - y^{m-1}}{y^{n-1} p^{m-n}} \quad /32/$$

- 8 -

Kísérleti adatok kiértékelése
az egyenlet alapján

$$\alpha \approx 0 = \frac{L_B K_B^0}{L_A K_A^0}$$

MÁFKI
al861

137

A /32/ egyenletből látható, hogy α általában sem az összetételről, sem a nyomástól, sem a hőfoktól nem független. K_B^0 és K_A^0 változása a hőmérséklettel nem arányos. Langmuir izotermák esetén $n = m = 1$ azonban α az összetételtől és a nyomástól független konstans, és /10/ valamint /11/ alapján látható, hogy a valódi termodinamikai egyensúlyi állandók hányadosával egyenlők.

/32/-ből az is látható, hogyha a jobban adszorbeálódó komponens együtthatója ^{Kisebb} nagyobb, mint a kevésbé adszorbeálódó $m < n$, akkor a nyomás növekedésével α értéke csökken. Mivel m és n 1-nél nagyobb nem lehet, /32/ alapján az is belátható, hogy α az összetétellel úgy változik, hogy a jobban adszorbeálódó komponens kicsiny parciális nyomásánál nagyobb értékeket vesz fel, mert az $\frac{1+y^{m+1}}{n-1}$ hányados ekkor 1-nél nagyobb. Ha $m = n \neq 1$, akkor ez a tényező $y = 0,5$ alatt 1-nél kisebb, e felett pedig 1-nél nagyobb. Ebben az esetben $y = 0,5$ -nél $\alpha = \alpha_0$. Meg kell jegyezni, hogy elegyadszorpciónál α közepes-ként általában az $x \approx 0,5$ -nél lévő érték^{et} szokták tekinteni.

α értékének fenti meghatározásához az izoterma egyenleteket a Koble és Corigan cikkében leírt módon kell ábrázolni, ami fáradságos munka.

- 9 -

* Ez a besítés a lineáris ábrázolás iránytangense alapján is elvégezhető.

Langmuir izotermák esetén vagy Langmuir izotermákat feltételezve azonban α értéke könnyen becsülhető a tiszta gázok izotermáinak kezdeti lineáris szakaszán lévő iránytangenseinek aránya alapján, mert mint a /12/-ből látható, az izoterma iránytangense kicsiny p_A esetén $L_A K_A^n$ -t adja, vagy pedig Δc_A és Δp_A arányaként is megadható.

Míg az elegyadszorpciónál az adszorbeált fázis összetételét α -val fejezzük ki, addig a mennyiségi viszonyokat általában a Williams által folyadékok adszorpciójára felállított és Lewis, Gilliland és munkatársai által gázokra és kísérletileg ^{Környék} érvényesnek talált

$$\frac{c_A^0}{c_A^0 + c_B^0} + \frac{c_B^0}{c_A^0 + c_B^0} = 1$$

MÉPKI
al863

/34/

egyenlettel írjuk le, ahol c_A^0 illetve c_B^0 a tiszta komponensekből az elegy össznyomásán adszorbeált mennyiségek /normál ml/g/.

Az izoterma egyenlet alapján

$$c_A^0 = \frac{L_A K_A^n P^n}{1 + K_A^n P^n}$$

/35/

és

$$c_B^0 = \frac{L_B K_B^n P^n}{1 + K_B^n P^n}$$

/36/

/25/ /26/ /35/ és /36/ alapján

- 10 -

$$\frac{\sigma_A}{\sigma_B} + \frac{\sigma_B}{\sigma_A} = \frac{\frac{P_A}{P} \cdot n + \frac{P_B}{P} \cdot n + K_A P_A^n + K_B P_B^n}{1 + K_A P_A^n + K_B P_B^n}$$

/37/

Ha a tiszta gázok izotermáit a Langmuir egyenlet írja le, akkor /32/ jobboldala valóban 1-el egyenlő, ellenkező esetben 1-nél nagyobb. Amint az azonban az egyenletből látszik, az eltérés nem nagy, és az az össznyomás növekedésével egyre csökken. /34/ összefüggés tehát használható az adszorbeált fázis mennyiségű viszonyainak leírására. /34/-et rendezve:

MAFKI
al865

$$\sigma = \sigma_A + \sigma_B = \frac{\sigma_A}{1 + \frac{\sigma_B}{\sigma_A} + 1/x_A}$$

/38/

Meg kell azonban jegyezni, hogy ez az összefüggés kísérleti adatok ellenőrzésére nem alkalmas, mert nyilvánvalóan hibás kísérleti pontokra is érvényes néhány %-os hibával.

Az illékonyabb kén? ...

Konklúzió: 1. Ha $L_1 = L_2$, akkor a megadott függvény az adszorbeálás kapacitását.

Vagyis: ha $L_1 \neq L_2$, akkor a megadott függvény a kísérleti adatokból (?) ...
2. A megadott kapacitás függvény a kísérleti adatokból (?) ...

α változási sebesség (hő, nyomás, tömeg)

α változási sebesség (hő, nyomás, tömeg)

M. egyenlő kőbő - Gőnyő levele elterjedte a b. helyeken is,
 b. egyenlő kőbővel 1. kőbő elterjedt a b. helyeken is (kőbővel b. helyen)
 - 2. kőbővel kőbővel kőbővel a b. helyeken is (kőbővel b. helyen)

Es verbleiben viel adreßbedürftige leigenschaft.

(1. Jellelil he liles, lilei egi tal di lile Conto lile lilelil)

Keppler ellipse body not elongated. Pl. $C_{12} = C_{24}$

MAFKI
a1866

A folytonos üzemű gázkromatográfia. IV.

Folytonos üzemű kromatográfáló oszlop számítása bináris elegy szétválasztására.

Dr. Eenedek Pál, Szepes László és Szépe István.

A folytonos üzemű gázkromatográfia fizikai kémiájával és a kromatográfáló oszlop számításával kapcsolatban rendkívül kevés utalás található az irodalomban. Az irodalom szerint /1/ a számítást a többkomponensű folyadékok frakcionált desztillációjánál alkalmazott számításhoz hasonlóan kell végezni. Az irodalomban megtalálható ilyen számítás eredménye, a számítási módszer azonban nem ismertetik. A folytonos üzemű gázkromatográfiáról tartott előadások során a vegyészmérnöki tervezés kérdéseit alig érintették, a viták során sem adtak részletes választ a tervezésre vonatkozó kérdésekre.² A közzétett cikkekből és előadásokból hiányzik a szénszélesség meghatározásának ismertetése, holott ez a tervezés egyik legfontosabb mozzanata.

Az irodalom alapján azt a következtetést vonhatjuk le, hogy nincsen kiforrott módszer folytonos üzemű gázkromatográfáló oszlop számítására.

Jelen közleményben két adszorptívumot tartalmazó gázelegy kromatográfiás szétválasztásának számításáról lesz szó. /I. közlemény 2. változat/. Ilyen természetű számítással foglalkozott Stein, ill. Esayan /3,4/.

Az I. közleményben rámutattunk a folytonos üzemi gázkromatografáló oszlopban és a töltött desztilláló kolonnában végbemenő folyamatok közötti hasonlóságra. A kromatografáló oszlop rektifikáló szakaszának méretezése tehát az elméleti tányérszám és az elméleti tányér magasságegyenértékének /HETP/ meghatározását foglalja magában. Az elválasztás jellemzésére a folytonos üzemi gázkromatográfiánál is megadható a minimális refluxarány, valamint a minimális tányérszám teljes reflux esetén. Lényeges eltérés a desztillációnál általánosan használt számítási módszertől /5/ az, hogy az állandó moláris anyagforgalom feltétele, mely a számítást nagymértékben egyszerűsítene, nem áll fent, mert az aktív szén gázfelvevőképessege a gázösszetételtől és a hőmérséklettől függően változik.

A rektifikáló szakaszra kidolgozott számítási módszerünk az anyagforgalmi egyenletek és a III. közleményben ismertetett elegyadszorpció összefüggések együttes alkalmazásán alapszik. Az adszorpciót egyenlő kifejezésére az α elválasztási tényezőt használjuk

$$\alpha = \frac{x_b}{y_b} \frac{y_a}{x_a} = \frac{1/x/y}{1-y/x} \quad /1/$$

Az elegyadszorpció mennyiségi leírására a III. közleményben levezetett /9/ egyenlet alkalmas, mely szerint az elegyből adszorbeált összes mennyiség:

$$N = N_a + N_b = \frac{N_b^0}{1 + \beta - 1/x} \quad /2/$$

Az elméleti tányérszám számítása.

A kromatografáló oszlop anyagforgalmát stationer körülmények között az 1. ábra tünteti föl.

- 3 -

Az egész oszlop anyagmérlege:

$$B = D + M \quad /3/$$

A fajlagos anyagmérleg a könnyebb komponensre:

$$B y_B = D y_D + M y_M \quad /4/$$

Mivel az adszorberben az összes adszorbeált gáz felszabadul: $y_M = x_M$, vagyis a deszorberbe lépő aktív szénen adszorbeált gáz összetétele $/x_M/$ megegyezik a fénéktermék összetételével, és mivel a legfelső "tányérról" távozó gáz egy részét fejtermékként vesszük el, másik része pedig a friss szénen teljesen adszorbeálódik és refluxként visszajut a felsőszakaszba: $y_D = x_D$, vagyis a fejtermék összetétele $/y_D/$ megegyezik a reflux $/x_D/$ összetételével.

a/ Irjuk fel az anyagmérleget a betáplálás feletti vagyis a felső szakaszra:

$$G_n = A_{n-1} + D \quad /5/$$

Mivel a szén az adott körülmények között telítve van, A_{n-1} kifejezhető a szén tömegsebességének és fajlagos elegyadszorpciós kapacitásának $/\text{mol/kg}/$ szorzatával.

$$A_{n-1} = W \cdot N_{n-1} \quad /6/$$

Az anyagmérleg tehát:

$$G_n = W N_{n-1} + D \quad /7/$$

illetve a könnyebb komponensre:

$$G_n y_n = W N_{n-1} x_{n-1} + D x_D \quad /8/$$

/8/-ből y_n -et kifejezve:

$$y_n = \frac{WN_{n-1}}{G_n} x_{n-1} + \frac{D}{G_n} x_D \quad /9/$$

illetve

$$y_n = \frac{WN_{n-1}}{WN_{n-1} + D} x_{n-1} + \frac{D}{WN_{n-1} + D} x_D \quad /10/$$

A /10/ egyenlet a felső szakasz munkavonalának egyenlete.

b/ Hasonlóképpen felírható az anyagmérleg a betáplálás alatti, vagyis az alsó szakaszra:

$$A_{n+1} = G_n + M \quad /11/$$

A_{n+1} a /6/ egyenlethez hasonlóan kifejezhető a széncsebség és a fajlagos elegyedszorpciós kapacitás szorzatával:

$$A_{n+1} = WN_{n+1} \quad /12/$$

Az anyagmérleg tehát:

$$WN_{n+1} = G_n + M \quad /13/$$

és

$$WN_{n+1} x_{n+1} = G_n y_n + M x_D \quad /14/$$

- 5 -

/14/ egyenletből y_n -et kifejezve:

$$y_n = \frac{WN_{n+1}}{Q_n} x_{n+1} - \frac{M}{Q_n} x_n \quad /15/$$

illetve

$$y_n = \frac{WN_{n+1}}{WN_{n+1} - M} x_{n+1} - \frac{M}{WN_{n+1} - M} x_n \quad /16/$$

A /16/ egyenlet az alsó szakasz munkavonalának egyenlete.

Ha az állandó moláris anyagforgalom feltétele fennáll $N_{n-1} = N_n = \text{konst.}$; $N_{n+1} = N_{n+2} = \text{konst.}$, akkor a /15/ és /16/ egyenlet alapján, Mc Cabe Thiele grafikus módszerével meghatározható a kívánt elválasztáshoz szükséges elméleti táplálék száma.

A folytonos üzemű gázkromatografáló oszlopban azonban nincs állandó moláris anyagforgalom. A /2/ egyenletben definiált összes adszorbeált gázmennyiség az adszorptívum összetételétől függ, következésképpen változik az oszlop mentén /1. III. közlemény 5. ábra/. Ez azt jelenti, hogy a /15/ és /16/ egyenletben definiált munkavonal nem lehet egyenes N változásával. Pontosabb számítások tehát figyelembe kell venni az adszorbeált fázis molszám-változását. Könnyebb kezelhetőség céljából a munkavonalak fenti egyenletei következésképpen alakíthatók át.

a/ A felső szakasz számításához a /15/ egyenletbe N értékét a /2/ összefüggésből behelyettesítve, az egyszerűsítések után.

$$y_n = \frac{\frac{WN_0}{1-\beta} + \beta-1/x_D \cdot x_{n-1} + x_D}{\beta-1/x_{n-1} + \frac{WN_0}{1-\beta} + 1} \quad /17/$$

- 6 -

A /17/ egyenlet egyszerűsítése céljából vezessük be az

$$R_f^0 = \frac{WN^0}{D} \quad /18/$$

jelölést.

Am egyenlet tehát a következőképpen módosul:

$$x_n = \frac{[R_f^0 + 1/\beta - 1/x_D] x_{n-1} + x_D}{1/\beta - 1/x_{n-1} + R_f^0 + 1} \quad /19/$$

Ez egy alulról konkáv hiperbola egyenlete, mely az e-gyensúlyi diagrama átlóját a $y = x = x_D$ pontban metszi, aszimptótája pedig az y tengellyel párhuzamos egyenes:

$$x = \frac{R_f^0 + 1}{\beta - 1}$$

egyenes.

A betáplálás felettirészen a refluxarányt a desztillációhoz hasonlóan definiáljuk, az idegycsőben visszavezetett és a terméként elvett mólók hányadosával

$$R_f = \frac{A}{D} = \frac{WN}{D} \quad /20/$$

Am R_f refluxarány és az R_f^0 között /a /2/ egyenlet tekintetbevételével/ az alábbi összefüggés áll fent:

$$R_f = \frac{R_f^0}{1 + 1/\beta - 1/x} \quad /21/$$

- 7 -

Mivel a WN adszorbeált mennyiség tányérról tányérra változik, R_f nem állandó. R_f^0 definíció szerint állandó, izoterm izobár körülmények között szintén állandó, így R_f csak az x összetétellel változik.

b/ A betáplálás alatti, alsó szakaszra a /18/ egyenlet a következőképpen módosul. A /2/ egyenletből N értéket behelyettesítve

$$y_m = \frac{\left[\frac{WN_b^0}{H} - \frac{1}{\beta - 1/x_M} \right] x_{m+1} - x_M}{- \frac{1}{\beta - 1/x_{m+1}} + \frac{WN_b^0}{H} - 1} \quad /22/$$

A felső részhez hasonlóan bevezetünk egy új jelölést:

$$R_a^0 = \frac{WN_b^0}{H} \quad /23/$$

melyet a /22/ egyenletbe helyettesítve

$$y_m = \frac{R_a^0 - \frac{1}{\beta - 1/x_M} x_{m+1} - x_M}{- \frac{1}{\beta - 1/x_{m+1}} + R_a^0 - 1} \quad /24/$$

A /24/ egyenlet egy alulról konvex hiperbola egyenlete, mely az egyensúlyi diagram átlóját az $y = x = x_M$ pontban metszi, asszimptótája pedig az

$$x = \frac{R_a^0 - 1}{\beta - 1}$$

egyenes.

- 8 -

A betáplálás alatti szakaszban a refluxarányt a desztillációnál a kigőzülő szakaszban alkalmazott "viSSzaforralási arány"-nak megfelelően definiáljuk, az oszlopba visszavezetett és a termékként elvett mólok hányadosával.

$$R_a = \frac{G}{M} = \frac{A-M}{M} = \frac{W - M}{M} \quad /25/$$

Az R_a refluxarány itt is tányérról-tányérra változik, R_a^0 viszont R_f^0 -hoz hasonlóan állandó érték. R_a és R_a^0 között a következő összefüggés van:

$$R_a = \frac{R_a^0}{1 + \frac{1}{\beta - 1} \cdot x} - 1 \quad /26/$$

A kívánt elválasztás eléréséhez szükséges elméleti tányérszám meghatározása legegyszerűbben Mc Cabe-Thiele grafikus módszerével történhet. A /19/ és a /24/ egyenlet alapján megszerkesztjük az egyensúlyi diagramon a felső és az alsó szakasz munkavonalát a választott refluxaránynak megfelelően. A legfelső tányérról távozó gáz összetétele megegyezik a fejtermék összetételével:

$$y_1 = x_D = x_D$$

A felső szakasz "feléposztásánál" az egyensúlyi diagram átlójának x_D pontjából indulunk ki. A munkavonalak metszéspontjától kezdve az alsó munkavonalat használjuk a további lépcsők szerkesztéséhez. Az alsó szakasz tányérszámának meghatározásához kiindulhatunk alulról is az $x_M = y_M$ összetételtől és így haladunk a felső munkavonallal való metszéspontig, vagyis addig a tányérig, ahol a felszálló gáz összetétele megegyezik a betáplált gáz összetételével.

- 9 -

Az elméleti tényérok számát természetesen tényérről-tényérra történő számítással is meghatározhatjuk.

A legfelső tényérről távozó gáz összetétele megegyezik a fejtermék összetételével $y_1 = y_D$. Az első tényért elhagyó adszorptívum összetétele az egyensúlyi görbe egyenletéből az /1/ összefüggés segítségével számítható, vagy pedig a mérési adatok alapján szerkesztett egyensúlyi görbéből olvasható le. A második tényérről az első tényérra érkező gáz összetétele y_2 a /19/ egyenlet alapján számítható. Ily módon elvégezhető a számítás a betáplálásnak megfelelő tényérig.

A betáplálástól kezdve az alsó szakasz munkavonalának /24/ egyenletével végesszük a számítást, míg a kívánt fenékterméktisztasághoz érünk. Az alsó szakasz számítása elvégezhető alulról a fenéktermék koncentrációjától kiindulva. Ebben az esetben a /16/ egyenletből nem y_m -et, hanem x_{m+1} -et kell kifejezni, hogy közvetlen számításra alkalmas képlethez jussunk.

Tervezési célokra általában megfelelő pontosságot kapunk, ha az állandó moláris anyagforgalom feltételezésével egyenes munkavonalakkal végesszük az elméleti tényérok számának meghatározását. Ebben az esetben a /10/ és /16/ egyenlet alapján szerkesztjük meg a munkavonalakat. Ennél a módszernél tehát nem vesszük figyelembe az adszorbeált mennyiség változását az oszlop mentén ^{három} áram állandónak vett átlagos elegy adszorpciós kapacitással számolunk:

$N_{n-1} = N_{m+1} = \frac{N_a + N_b}{2}$. A két számítási módszer grafikus összehasonlítása a 2. ábrán látható. Amint az ábrából is látható az így szerkesztett egyenes munkavonal a betáplálás feletti szakaszon a pontosan szerkesztett munkavonal alatt, míg a betáplálás alatti szakaszban a felett halad. A belépcsőzések ezek alapján a felső szakaszban egyenes munkavonallal kevesebb, míg az alsó szakaszban több lépcsőt kapunk: ezek az eltérések azonban közelítőleg kompenzálják egymást, amint az a kidolgozott példában is látható.

- 10 -

A kívánt elválasztáshoz szükséges elméleti tányérszámot a felső rész en és az alsó részben számított tán érok számának összege adja meg. A kolóna valódi magasságának megállapítása az egy elméleti tányér magasság egyenértékének /NETP/ ismeretében végezhető el, amit kísérletileg kell meghatározni.

Az ismertett grafikus módszerek abban az esetben is alkalmazhatók, ha α változik az összetétellel. Ha az $\frac{a}{b} + \frac{b}{a} = 1$ egyenlet nem érvényes, akkor a /2/ összefüggés helyett az N értéket a parciális isotermaiból kell meghatározni.

A szénszebesség megválasztása.

Az elválasztás jellemzésére a folytonos üzemi gáz-kromatográfiánál is alkalmas a minimális tányérszám és a minimális refluxarány fogalma.

A refluxarányt növelve a munkavonalak mindjobban közelednek az egyensúlyi diagram átlójához, tehát kevesebb lépcsővel érjük el a kívánt fej- és fenéktermék tisztaságot. Teljes refluxnál R_f és R_a , illetve R_f és R_a végtelen, tehát a /19/ és a /24/ egyenletből $y = x$, vagyis a munkavonalak egybeesnek az egyensúlyi diagram átlójával. A minimális tányérszám az egyensúlyi diagramból grafikusán, vagy pedig a desztillációnál használt Fenske-Underwood-egyenlet segítségével határozható meg.

A refluxarányt csökkentve, a munkavonalak mindjobban közelednek az egyensúlyi görbéhez, ezért a kívánt fej- és fenéktermék tisztaság elérésehez több tányér szükséges. A refluxarány csökkentésének szélső határa az az eset, amikor a munkavonalak metszés pontja az egyensúlyi görbére esik. Ebben az esetben mind a felső, mind az alsó részben végtelen számú tányér szükséges a kívánt elválasztáshoz.

A folytonos üzemi gáskromatográfia vizsgált esetében a gásbetáplálás azon az elméleti tányéron történik, amelyiken a gáösszetétel megegyezik a betáplált gáz összetételével. A munkavonalak metszéspontja bármely szénszebességnél az x tengellyel párhuzamos $y = y_B$ egyenesre esik. Az egyensúlyi görbe és ezen egyenes metszéspontjának x_B koordinátája az egyensúlyi görbéből olvasható le vagy az /1/ összefüggés alapján számítható.

A minimális refluxarány megállapításához a /19/, ill. /24/ egyenletbe az y_B és x_B koordináta értékeket helyettesítjük be. A /19/ egyenletből a felső részre vonatkozóan:

$$R_F^0 \min = \frac{x_D - y_B}{y_B - x_B} \left[1 + \frac{1}{\beta - 1} \frac{x_B}{x_D} \right] \quad /28/$$

A /20/ egyenlet alapján pedig a legfelső tányéron:

$$R_F \min = \frac{x_D - y_B}{y_B - x_B} \cdot \frac{1 + \frac{1}{\beta - 1} \frac{x_B}{x_D}}{1 + \frac{1}{\beta - 1} \frac{x_B}{x_D}} \quad /29/$$

Hasonlóképpen az alsó részre a /24/ egyenletből:

$$R_A^0 \min = \frac{y_B - x_M}{y_B - x_B} \left[1 + \frac{1}{\beta - 1} \frac{x_B}{x_M} \right] \quad /30/$$

A /26/ egyenlet alapján pedig a legalsó tányéron:

$$R_A \min = \frac{y_B - x_M}{y_B - x_B} \cdot \frac{1 + \frac{1}{\beta - 1} \frac{x_B}{x_M}}{1 + \frac{1}{\beta - 1} \frac{x_B}{x_M}} - 1 \quad /31/$$

A minimális refluxarány ismeretében meghatározhatjuk az elválasztáshoz szükséges minimális szénszebességet.

- 12 -

A felső szakaszban a /18/ és /28/ egyenletből:

$$v_f \min = \frac{x_D - y_B}{y_B - x_B} \frac{D}{N_0} \left[1 + \frac{1}{\beta - 1} x_B \right] \quad /32/$$

Az alsó szakaszban a /23/ és a /30/ egyenletből

$$v_a \min = \frac{y_B - x_M}{y_B - x_B} \frac{M}{N_0} \left[1 + \frac{1}{\beta - 1} x_B \right] \quad /33/$$

Irfuk fel a kevésbé adszorbeálódó komponens anyagmérlegét az egész oszlopra:

$$M + D / y_B = M x_M + D x_D \quad /34/$$

A /34/ egyenlet a /32/ és /33/ egyenletből akkor kapjuk meg, ha

$$v_a \min = v_f \min \quad /35/$$

A /35/ összefüggés csak gázhalmazállapotú betáplálás esetén érvényes, ha a betáplálás adszorbeált fázisban történik /1. később/ az egyenlőség nem áll fent.

A folytonos üzemű gázkromatográfiánál a szénszebeség helyes megválasztása döntő fontosságú a folyamat gazdaságosságának szempontjából. Minél nagyobb szénszebeséget alkalmazunk, annál nagyobb lesz a termékre vonatkoztatott szénporlódási veszteség, ami a folyamat egyik fontos költségétényezője. Ezért célszerű a szétválasztást a lehető legkisebb refluxarány vagyis a legkisebb szénszebeség alkalmazásával végezni. Az elválasztásélességét a desztillációhoz hasonlóan itt is két tényező, a tényező szén- és az alkalmazott refluxarány /szénszebeség/ együttesen

- 13 -

szabja meg. Ha tehát a szénsébséget csökkentjük, ennek megfelelően növekedni fog a kívánt elválasztáshoz szükséges tányérszám, vagyis a kolonna magassága, ami azonban csak a beruházási költségben okoz csekély többletet.

Számítás nem izoterm körülmények között.

A folytonos üzemű gázkromatografáló oszlopban a szétválasztási folyamat a gyakorlatban nem izoterm körülmények között megy végbe. Az adszorpció exoterm folyamat és az adszorpció hő okozta felmelegedés nem hanyagolható el a számítások során. Az összes adszorbeált mennyiség és az adszorbatum összetétele tányérról-tányérra változik, a komponensek differenciális adszorpció hője különböző; tehát a felszabaduló adszorpció hő, így az aktív szén hőmérséklete is változik az oszlop mentén. Az aktív szén rossz hővezetőképesége miatt az oszlop keresztmetszetének növelésével mindjobban az adiabatikus állapot felé közeledünk, vagyis az adszorpció hő teljes mértékben az oszlopban lévő szén és gáz hőmérsékletét emeli.

A gáz felmelegítésére fordított hőmennyiség a számítások során elhanyagolható, mivel a gáz hőkapacitása nagyságrendileg kisebb, mint a széné.

Adiabatikus esetre a munkavonalakat nem lehet a /19/ és /24/ egyenlet alapján szerkeszteni, mivel a /3/ és /23/ egyenletben N_0 értéke, következésképpen N_1 és N_2 tányéronként változik, az ott uralkodó hőmérsékletnek megfelelően.

1/ A felső szakasz tányéronkénti számítása a /17/ egyenlet alapján közelítő módszerrel végezhető el. A belépő szén hőmérséklete t_0 . A legfelső tányérra felveszünk egy t_1 hőmérsékletet és a /2/ egyenlet alapján kiszámítjuk az ehhez tartozó N összes adszorbeált mennyiséget.

- 14 -

$$N = \frac{N_b^0}{1 + 1/\beta - 1/x_D}$$

/36/

A differenciális adszorpció hő ismeretében kiszámítjuk az adszorpció következtében felszabaduló hőmennyiséget. A kevésbé adszorbeálódó komponensre:

$$Q_a = N k_D \lambda_a$$

/37/

A jobban adszorbeálódó komponensre:

$$Q_b = N/1 - x_D / \lambda_b$$

/38/

Mivel adiabatikus körülmények között az adszorpció hő a szén hőmérsékletének emelésére fordítódik, a szén hőfokemelkedése:

$$\Delta t = \frac{Q_a + Q_b}{\sigma_p}$$

/39/

Ha a felvett t_1 hőmérséklet nem egyenlő a $t + \Delta t$ hőmérséklettel, újabb közelítést végzünk, amíg a felvett t_1 és a $t + \Delta t$ 1-2 °C-on belül megegyezik. Ezután a t_1 hőmérsékletnek megfelelő N_b^0 értéket a /17/ egyenletbe helyettesítve kiszámítjuk y_2 -t; y_2 -ből az egyensúlyi összefüggés alapján megadható x_2 . A második tányér hőmérsékletét az előbbieket szerint fokozatos közelítéssel határozzuk meg és így folytatjuk tovább a számítást a betáplálási összetételig.

2/ Az alsó s akasz tányéronkénti számítása a /22/ egyenlet alapján, hasonló módon végezhető, akár a betáplálási összetételtől lefelé, akár a fenéktermék összetételtől felfelé haladva.

- 15 -

Meg kell itt jegyezni, hogy az adiabatikus számítás túllépi a szkematografáló oszlop méretezéséhez szükséges pontosságot, másrészt pedig a mindenkor fennálló hővesztesség miatt ez sem tökéletes képe a valóságos folyamatnak. A gyakorlatban ez elválasztás politrop körülmények között megy végbe. Ebben az esetben közelítő módszerrel meghatározott hővesztételezés alapján számolunk.

- 16 -

Számítási példa.Feladat.

Széndioxid-acetilén elegyből 98 % tisztaságú széndioxid fejtermék és 98 % tisztaságú acetilén fenéktermék kinyerése.

A szétválasztandó gázelegy összetétele:

50 % széndioxid

50 % acetilén

A betáplálás sebessége:

20 mol/óra

$P = 1 \text{ ata} = 760 \text{ Hg mm}$

$t = 50^\circ \text{C}$ konstans az egész oszlopban.

Meghatározandó:

1. A szétválasztáshoz szükséges szénsebesség
2. A betáplálás helye
3. A szétválasztáshoz szükséges elméleti tányrók száma
4. Az oszlop effektív magassága

Kiindulási adatok:Anyagforgalom.

	mol/óra	$\text{CO}_2\%$	$\text{C}_2\text{H}_2\%$
Betáplálás B	20	50	50
Fejtermék D	10	98	2
Fenéktermék M	10	2	98

- 17 -

Adsorpciós adatok:

$$N_{\text{CO}_2}^0 = 37 \text{ Nm}^3/\text{g} = 1,65 \text{ mol/kg}$$

$$N_{\text{C}_2\text{H}_2}^0 = 58 \text{ Nm}^3/\text{g} = 2,59 \text{ mol/kg}$$

$$\beta = \frac{2,59}{1,65} = 1,57$$

$$\alpha = 2,5$$

$$\text{HETP} = 30 \text{ cm}$$

Összetételek /moltörték/:

$$y_B = 0,50$$

$$x_B = \frac{0,50}{2,5 - 1,5 \cdot 0,5} = 0,286$$

$$x_D = 0,98$$

$$x_M = 0,02$$

ad 1/ A minimális szénszobességet a /32/ egyenlet alapján határozzuk meg.

$$W_f \text{ min} = \frac{0,98 - 0,50}{0,50 - 0,286} \cdot \frac{10}{2,59} \left[1 + \frac{1}{1,57} - \frac{1}{0,286} \right] =$$

$$= \underline{10,06 \text{ kg/óra}}$$

Ha az effektív szénszobességet a minimálisnál 50 %-al nagyobbra választjuk, akkor

$$W = 15 \text{ kg/óra}$$

- 18 -

ad.2/ A gázbetáplálást azon a tányéron végezzük, amelyen a gázösszetétel megegyezik a betáplált gáz összetételével

$$y_B = 0,50$$

ad.3/ A szétválasztáshoz szükséges elméleti tányérok számát a fejtermék összetételétől kiindulva lefelé haladva számítjuk.

A betáplálás feletti részben /18/ alapján:

$$x_1^o = \frac{15 \cdot 2,59}{10} = 3,88$$

A legfelső tányéron a refluxarány /21/ alapján:

$$R_T = \frac{3,88}{1 + 0,57 \cdot 0,98} = 2,49$$

A legfelső, vagyis az 1. tányérról távozó gáz összetétele megegyezik a fejtermék összetételével

$$y_1 = x_D = 0,98$$

As 1. tányérról távozó adszorbátum összetétele az egyensúlyi görbe egyenletéből /1/ számítható:

$$x_1 = \frac{0,98}{2,5 - 1,5 \cdot 0,98} = 0,952$$

A 2. tányérról az 1. tányérra érkező gáz összetételének számítása a /19/ egyenlet alapján:

$$y_2 = \frac{2,88 + 0,98 \cdot 0,57}{0,57 \cdot 0,952 + 3,88 + 1} = 0,959$$

- 19 -

A számítást így folytatjuk tányérról tányérra, amíg a betáplálási összetételnek megfelelő $x = 0,50$ összetételhez jutunk. Ettől a tányérról kezdve a /24/ egyenlet alapján folytatjuk a számítást, mindaddig, amíg a kívánt fenéktérnek megfelelő összetételhez jutunk. Ebben a szakaszban /23/ alapján

$$R_a^0 = \frac{15 \cdot 2,59}{10} = 3,88$$

és /26/ alapján a legelső tányéron

$$R_a = \frac{3,88}{1 + 0,57 \cdot 0,02} - 1 = 2,84$$

Es /25/ alapján azt jelenti, hogy a deszorberből a rektifikáló szakaszba visszavezetett gáz 2,84-szerese a terméként elvett gáznak; azaz a deszorberben felszabadult gázmennyiségnek $\frac{2,84}{3,84} \cdot 100 = 74\%$ a refluíd és csak 26 %-át vesszük el fenéktérként.

A tányérról-tányérra történő számítás eredményét a mellékelt táblázatham A oszlopában foglaltuk össze. A B oszlopban a /10/ és /16/ egyenletek alapján végzett számítás található.

$$N_{atl} = \frac{N_a^0 + N_b^0}{2} = \frac{1,65 + 2,59}{2} = 2,12 \text{ mol/kg.}$$

tányérszám	A		B	
	y	x	y	x
1	0,980	0,952	0,980	0,952
2	959	904	958	901
3	925	832	920	821
4	873	734	859	709
5	830	615	774	578
6	709	494	674	453
7	615	390	579	355
8	531	312	504	289
9	439	238	413	220
10	328	163	312	154
11	219	100	216	099
12	130	052	135	059
13	063	026	077	032
14	033	013	038	016
15				

A kívánt elválasztáshoz tehát 14 elméleti tányér szükséges, 8,5 a felső szakaszban, 5,5 pedig az alsó szakaszban. A betáplálás a 8. és 9. tányér között történik.

ad.4/ A kromatografáló oszlop magasságának meghatározása az egy elméleti tányér magasság-egyenértékének /HETP/ ismeretében végezhető el. A HETP érték meghatározása kísérleti úton történik.

Ha a HETP értéke a vizsgált esetben pl.

30 cm

akkor a betáplálás feletti szakasz magassága:

$$L_p = 8,5 \cdot 0,3 = 2,55 \text{ m}$$

A betáplálás alatti szakasz magassága

$$L_a = 5,5 \cdot 0,3 = 1,65 \text{ m}$$

A kromatografáló szakasz teljes hossza

$$L = 2,55 + 1,65 = 4,20 \text{ m}$$

Az alkalmazott jelölések:

- a : a kevésbé adszorbeálódó komponens indexe
- A : az adszorbeált fázisban haladó mólok száma /mol/óra/
- b : a jobban adszorbeálódó komponens indexe
- B : a betáplált gáz mennyisége, /mol/óra/
- C_p : az aktív szén fajhője, /kcal/kg, $^{\circ}\text{C}$ /
- D : a fejtermék moltszáma /mol/óra/
többkomponensű betáplálásnál a középtermék moltszáma
- G : a gázfázisban haladó mólok száma /mol/óra/
- I : az inert gáz moltszáma /mol/óra/
- $n+1, n, n-1$: a betáplálás alatti szakasz tányérjainak jelölése
- M : a fenéktermék moltszáma /mol/óra/
- $n-1, n, n+1$: a betáplálás feletti szakasz tányérjainak jelölése
- N_a, N_b : az elegyből adszorbeált mennyiség /mol/kg szén/
- N_a^0, N_b^0 : a tiszta komponensekből adszorbeált mólok száma az elegy összes nyomásán /mol/kg szén/
- N : az elegyből adszorbeált összes mólok száma /mol/kg/
- P : az összes nyomás /atm/
- p_i : az adszorptívumok együttes parciális nyomása/atm/
- R_a, R_f : refluxarány a betáplálás alatti és feletti szakaszban a legalsó, illetve legfelső tányéron
- R_a^0, R_f^0 : a /23/ és /18/ egyenlet által definiált konstansok

- 22 -

- Q : az adszorpciónál felszabaduló hőmennyiség /kcal/óra/
 t : hőmérséklet / $^{\circ}\text{C}$ /
 W : szénssebesség /kg/ó/
 x : a kevésbé adszorbeálódó komponens molttörtje az adszorbeált fázisban
 y : a kevésbé adszorbeálódó komponens molttörtje gázfázisban
 α : a kevésbé adszorbeálódó komponens elválasztási tényezője a jobban adszorbeálódó komponensre vonatkoztatva.
 β : a tiszta komponensekből megkötött mennyiségek hányadosa: $\frac{N_b^0}{N_a^0}$
 Δ : diff. adszorpció hő /kcal/mol/
 $0,1,2$: tányók száma

Összefoglalás.

A folytonos üzemű gázkromatográfia a desztillációs rektifikáláshoz hasonlóan ellenáramú fáziskicserélődésen alapuló művelet. A kromatografáló oszlop számítását binér gázelegy szétválasztására - állandó hőmérsékleten és nyomáson - a binér folyadékelegyek rektifikálásánál alkalmazott számítási módszer analógiájára dolgoztuk ki, lényeges különbség, hogy a szénssebesség is szerepel az anyagforgalmi egyenletekben. Eltérést okoz még a desztillációs számításától az is, hogy az állandó moláris anyagforgalom feltétele nem áll fenn, mivel az adszorbeált fázis mennyisége az összetétellel folytonosan változik. Ez azt eredményezi, hogy az egyensúlyi diagramba /v. Cabo és Thiele módszeréhez hasonlóan/ berajzolt munkavonalak nem egyenesek.

Részletesen tárgyaljuk:

- 23 -

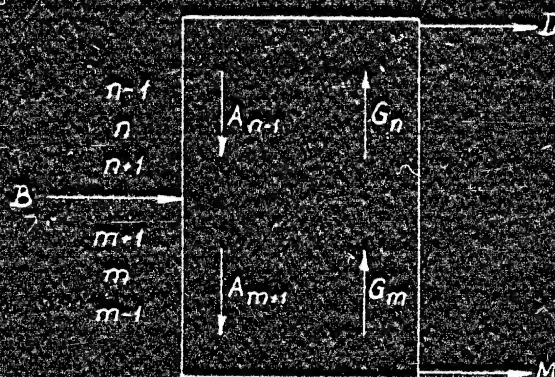
1. A szénszelesség meghatározását, mely szorosan összefügg a refluxaránnal.
 2. Az elméleti tényérek számának meghatározására alkalmas pontos módszer, mely figyelembeveszi az adszorbeált fázis mennyiségének változását és
 3. a 2. helyett alkalmazható közelítő számítási módszert.
- Végül ismertettük a számítás módosításánál nem ismert körülmények között végbemenő folyamat esetén.

- 24 -

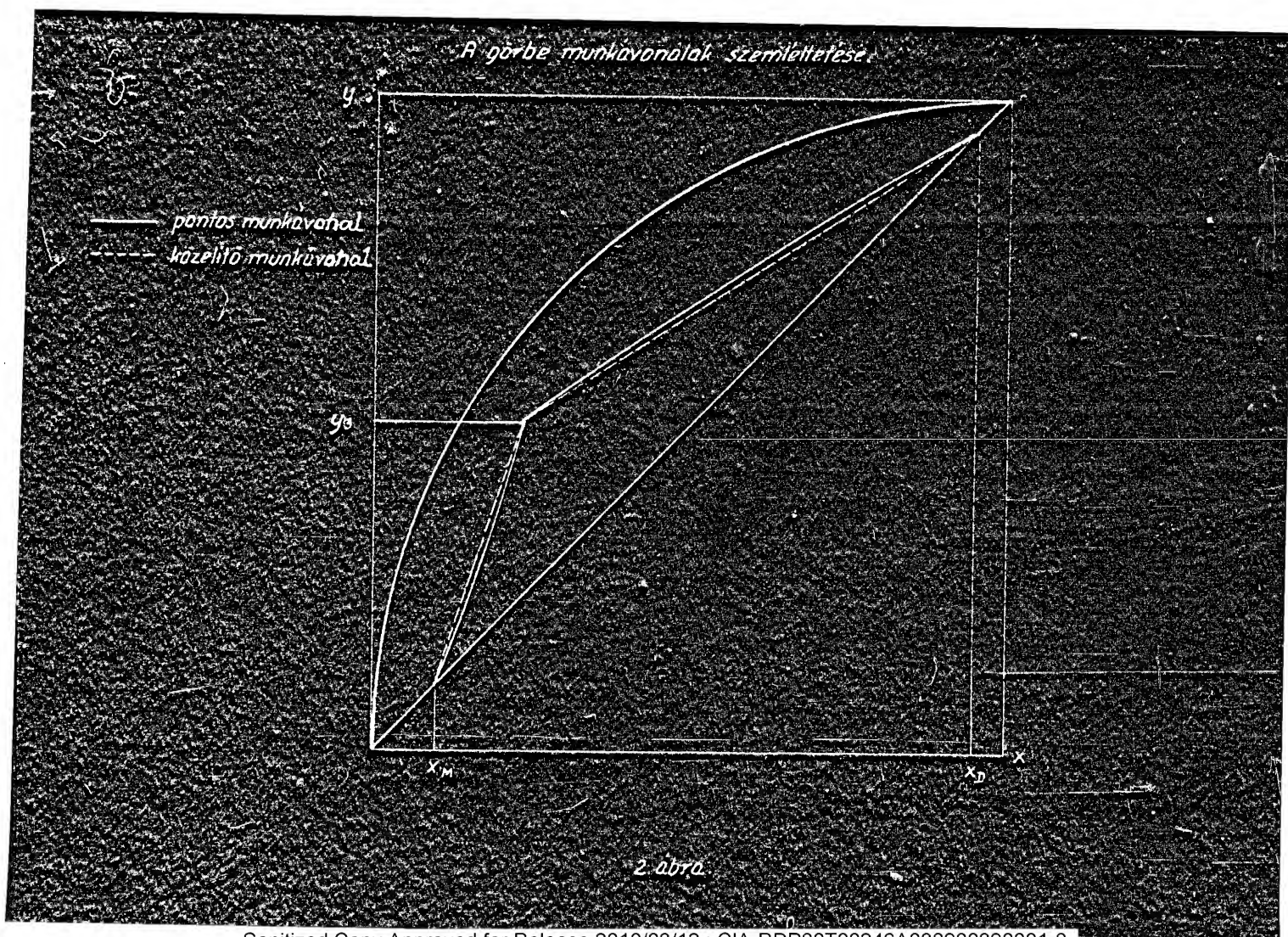
Irodalom.

- /1/ C. Berg, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. 42, 665 /1946/
- /2/ H. Kehde, R.G. Fairfield, J.C. Frank, L.W. Zahnstecker, Chem. Eng. Progr. 44, 575 /1948/
- /3/ S.S. Stein, The Design, Construction and Evaluation of a Continuous Pilot Plant Hypersorption Unit for the Vapor Phase Separation of Carbon Disulfide from Hydrogen Sulfide, Doctoral Dissertation, 1952, Univ. Microfilms, Publ. No. 4625
- /4/ M. Esayan, Revista de Chimie, 1, 198 /1956/
- /5/ Dr. N. Gyula: Lepárlás. Műszaki Könyvkiadó, Bpest, 1955.

A kromatografáló oszlop anyagforgalma



1. ábra



A folytonos üzemű gázkromatográfia V.

Háromtermékes gázkromatografáló oszlop számítása.

dr. Benedek Pál, Szepes László és Szépe István.

Az előző közleményünkben ismertettük a két adszorptívumot tartalmazó gázelegy szétválasztására szolgáló folytonos üzemű kromatografáló oszlop számítási módszerét. Az ipari gázok technológiájában nagyobb gyakorlati jelentősége van az olyan gázelegyek szétválasztásának, amelyek valamilyen vivőgázban tartalmazzák a két adszorptívumot. Ez a probléma adódik a metán parciális oxidációjakor keletkező gáz feldolgozásakor, mert hiszen a szintézisgáz játssza itt a vivőgáz, az acetilén és a széndioxid pedig a két, külön-külön és tisztán előállítandó adszorptívum szerepét. Ugyanez a helyzet a krakkgáz esetén is. A krakkgáz feldolgozásakor a hidrogén+metán élegy a vivőgáz, az etán+etilén együtt az egyik, a C_3 és nehezebb szénhidrogének együttesen pedig a másik adszorptívum.

Ha a két adszorbeálódó komponenst külön akarjuk kinyerni, akkor a gáz feldolgozására három terméket szolgáltató kromatografáló oszlopra van szükség. Az oszlop fejterméke a vivőgáz, fenékterméke a jobban adszorbeálódó, oldalterméke pedig a kevésbé adszorbeálódó gáz, tehát PO gáz esetén a folytonos üzemű gázkromatográfia fejterméke a szintézisgáz, oldalterméke a széndioxid és fenékterméke az acetilén.

Háromtermékes gázkromatografáló oszlop számítására vonatkozó közlemény eddig nem jelent meg az irodalomban.

- 2 -

A háromtermékes gázkromatográfia /amennyiben tiszta termékekre tartunk igényt/ nem valósítható meg egyetlen csuszó szénoszlopon. Tudniillik először el kell választani csuszó szénágyon - az ún. adszorpciós szakaszban - a vivőgázt mindkét adszorptívumtól. Ilyenformán a két adszorptívumot az adszorberből kilépő csuszó szénágyon visszük be az ún. rektifikáló szakaszba megfelelő magasságban, ahol a rektifikáló szakasz saját W_2 szénárama az adszorpciós szakaszból jövő W_1 szénárammal egyesül. Eszerint a rektifikáló szakasz felső, ill. alsó zónájában az áramló szén mennyisége különbözik. A rektifikáló szakasz számításakor ezt figyelembe kell venni.

A háromtermékes kromatografáló oszlop anyagforgalmát stationer körülmények között az 1. ábra tünteti föl.

Az egész oszlopra vonatkoztatott szénforgalom:

$$W = W_1 + W_2 \quad /1/$$

A teljes anyagmérleg:

$$B = I + D + M \quad /2/$$

A kéttermékes oszlopnál levezetett ös függések könyvebb alkalmazhatósága céljából D-vel nem a fejtermék, hanem a középtermék móljainak számát jelöljük.

A rektifikáló szakasz betáplálás feletti részén az anyagmérleg:

$$G_n = A_{n-1} + D = W_2 N_{n-1} + D \quad /3/$$

- 3 -

mivel

$$A_{n-1} = W_{2N}^{n-1} \quad /4/$$

A kevésbé adszorbeálódó komponensre számított részleges anyagmérleg:

$$G_n y_n = W_{2N}^{n-1} x_{n-1} + D x_D \quad /5/$$

Az /5/ egyenletből y_n -t kifejezve

$$y_n = \frac{W_{2N}^{n-1}}{W_{2N}^{n-1} + D} x_{n-1} + \frac{D}{W_{2N}^{n-1} + D} x_D \quad /6/$$

A binér elegy szétválasztásánál ismertettük, hogy a folytonos üzemű gáskromatográfiánál a munkavonalak nem egyenesek. Az ott alkalmazott helyettesítések és egyszerűsítések után a /6/ egyenlet a következőképpen módosul:

$$y_n = \frac{[R_F^0 + 1/\beta - 1/x_D] x_{n-1} + x_D}{1/\beta - 1/x_{n-1} + R_F^0 + 1} \quad /7/$$

ahol

$$R_F^0 = \frac{W_{2N}^0}{D} \quad /8/$$

A betáplálás alatti szakaszra a levezetés megegyezik a binér elegy szétválasztásánál alkalmazott levezetéssel /IV. közlemény/, mivel az alsó szakaszon áthaladó szén mennyiségét itt is W -vel jelöltük /1/ egyenlet/.

- 4 -

A betáplálás alatti szakasz munkavonalának egyenlete:

$$y_n = \frac{[R_a^0 - 1/\beta - 1/x_M] x_{n+1} - x_M}{-1/\beta - 1/x_{n+1} + R_a^0 - 1} \quad /9/$$

ahol

$$R_a^0 = \frac{WN_b^0}{N} \quad /10/$$

R_f^0 és R_a^0 a felső, ill. az alsó szakaszban állandó, tehát a /7/ és /9/ egyenlet alapján megszerkeszthető a felső és az alsó szakasz munkavonala.

Az elválasztás jellemzésére a minimális tányérszám ugyanígy adható meg, mint kéttermékes megoldásnál. Teljes refluxnál ugyanis sem betáplálás, sem pedig terméklevétel nincsen és a munkavonalak egybeesnek az egyensúlyi diagram átlójával, így ugyanaz a minimális tányérszám adódik, mint a kéttermékes elválasztásnál.

A minimális refluxarány és a minimális szénszebeség megállapítása eltér a kéttermékes megoldásnál alkalmazott módszertől, mivel a betáplálás a rektifikáló szakaszba adszorbeált fázisban történik.

A W_2 szénszebeség meghatározása a betáplálás feletti szakaszban szükséges minimális refluxarány alapján történik.

A rektifikáló felső szakaszában a minimális refluxarány meghatározására a /IV.29./ összefüggés alkalmas. A képlet alkalmazásánál azonban figyelembe kell venni, hogy a háromtermékes kromatografáló egység rektifikáló szakaszába a betáplálás adszorbeált fázisban történik.

- 5 -

A felső szakaszban szükséges minimális szénszebeség a /IV.32/ egyenlettel megegyezően:

$$W_{2 \min} = \frac{x_B - y_B}{y_B - x_B} \cdot \frac{D}{N_b} \left[1 + \frac{1}{\beta} - \frac{1}{x_B} \right] \quad /11/$$

ahol y_B a betáplált adszorbeált fázissal egyensúlyban lévő gázfázis összetétele.

A rektifikáló szakasz betáplálás alatti részében a minimális refluxarány és a minimális szénszebeség W_{\min} hasonlóképpen számítható, mint binér elegy szétválasztása esetén /IV.31./ és /IV.33/ egyenleteknek megfelelően.

Az alsó szakaszban szükséges minimális szénszebeség:

$$W_{\min} = \frac{y_B - x_M}{y_B - x_B} \cdot \frac{M}{N_b} \left[1 + \frac{1}{\beta} - \frac{1}{x_B} \right] \quad /12/$$

A $W_{2 \min}$ és W_{\min} szénszebeségeknek megfelelő munkavonalak az egyensúlyi görbét az $x = x_B$ értéknél metszik.

A /12/ egyenletből /11/ egyenletet kivonva W_{\min} -ra a következő összefüggést kapjuk:

$$W_{\min} = W_{2 \min} + \frac{D + M}{N_b} \left[1 + \frac{1}{\beta} - \frac{1}{x_B} \right] \quad /13/$$

Hasonló összefüggés nyerhető W -re bármely $W_{2 \min}$ -nál nagyobb W_2 esetén, ha feltételezzük azt, hogy a munkavonalak x koordinátájának metszéspontja x_B .

Az egyenlet jobboldalának második tagja azt a szénszebeséget jelenti, amely a betáplált adszorbeálódó komponensek megkötéséhez /IV.2./ alapján volna szükséges,

- 6 -

azaz ha az adszorpció a kromatografáló szakaszban uralkodó nyomásnak megfelelő egyensúlyi körülmények között menne végbe. Az adszorpció szakaszban azonban az inert gázok jelenléte miatt az adszorbeálódó komponensek parciális nyomása kisebb, mint a rektifikáló szakaszban, ennek következtében a szén gázfelvevőképessége kisebb és az összes betáplált adszorbeálódó komponens megkötéséhez nagyobb szénsebességet kell alkalmazni.

A gyakorlati folyamatban tehát

$$W_1 > \frac{D + M}{N_b} [1 + 1/\beta - 1/x_B] \quad /14/$$

és ezért

$$W > W_2 + \frac{D + M}{N_b} [1 + 1/\beta - 1/x_B] \quad /15/$$

Az adszorpció szakaszban a W_1 szénsebességet dinamikus adszorpció adatok alapján úgy kell megválasztani, hogy az összes betáplált adszorbeálódó komponens /pl. acetilén + széndioxid/ megkötődjék. Nyilvánvaló azonban /14/ alapján, hogy a rektifikálóba jutó szén nincs telítve adszorbátummal, a rektifikáló alsó részéből a betápláló tányérra érkező gázból tehát annyi gáz adszorbeálódik, amennyi W_1 szénmennyiség telítéséhez szükséges. Ennek következtében a betápláló tányérról lefelé haladó adszorbátum molszáma nagyobb, mint a felső szakaszból a W_2 szénmennyiségen és az adszorpció szakaszból a W_1 szénmennyiségen érkező adszorbátum összes molszáma. Hasonló a helyzet desztillációnál a forráspontja alatti hőmérsékletű folyadékkeleg betáplálása esetén, amikor a kiforráló részből felfelé szálló gőzökből annyi konden-

- 7 -

sál, hogy a betáplált anyag forráspontjára felhevüljön.

Ha az egyensúlyi diagramba berajzoljuk a munkavonalakat, ezek metszéspontja a betáplálási összetétel től jobbra tolódik el, vagyis $x > x_B$ pontban metszik egymást, hasonlóképpen, mint a desztillációnál forráspontja alatti hőmérsékletű fűtadék betáplálása esetén. A W_1 szénszebeség növelésével - adott betáplálás esetén - csökken a szén telítése, a rektifikáló alsó részéből felfelé áramló gázból több adszorbeálódik és a nagyobb mólszámváltozásnak megfelelően a munkavonalak metszéspontja mind jobbra tolódik, nagyobb x értékek felé.

A kívánt elválasztáshoz szükséges elméleti tányérok száma vagy az egyensúlyi diagramba berajszolt munkavonalak lelépcsőzésével, vagy pedig a /7/ és /9/ egyenletek és az egyensúlyi görbe alapján tányérról-tányérra történő számítással határozható meg.

A betáplálás helyének meghatározása hasonló megoldások alapján végezhető el, mint a desztilláció számításánál. Grafikus megoldásnál a munkavonalak metszéspontjának megfelelő tányéron történik a betáplálás.

Nem izoterm körülmények között a rektifikáló szakasz számítása a kéttermékes megoldásnál ismertetett elvek alapján végezhető el.

Példa.

Feladat: hidrogén, széndioxid és acetilén elegyből széndioxidot csak nyorokban tartalmazó hidrogén fejtermék, 98 % tisztaságú széndioxid középtermék és 98 % tisztaságú acetilén fenéktermék kinyerése.

- 8 -

A szétválasztandó gázelegy összetétele:

80 % hidrogén
10 % széndioxid
10 % acetilén.

A betáplálás sebessége:

100 ml /óra

$P = 1 \text{ ata} = 760 \text{ Hg mm}$

A hőmérséklet az adszorpciós szakaszban

$t = 20^\circ \text{C}$

A hőmérséklet a rektifikáló szakaszban

$t = 50^\circ \text{C}$

Meghatározandó:

- 1/ A szétválasztáshoz szükséges szénsebesség
- 2/ A rektifikáló szakaszban szükséges elméleti tányéroszám
- 3/ A rektifikáló szakasz magassága

Anyagforgalom:

	Mol/óra	H ₂ %	CO ₂ %	C ₂ H ₂ %
Betáplálás B	100	80	10	10
Féjtermék I	80	100	nyom	-
Középtermeék D	10	-	98	2
Fenéktermék M	10	-	2	98

Adszorpciós adatok:

Az adszorpciós szakaszban:

$$P_{CO_2} = 760 \cdot 0,1 = 76 \text{ Hg mm}$$

A széndioxid 20 °C-on mért izotermájából:

$$N_{76 \text{ Hg mm}} = 8,8 \text{ NmL/g} = 0,393 \text{ mol/kg}$$

A rektifikáló szakaszban: /50 °C-on felvett izotermákból/

$$N_{CO_2}^0 = 37 \text{ NmL/g} = 1,65 \text{ mol/kg}$$

$$N_{C_2H_2}^0 = 58 \text{ NmL/g} = 2,59 \text{ mol/kg}$$

$$\beta = \frac{2,59}{1,65} = 1,570$$

$$\alpha = 2,5$$

$$HETP = 30 \text{ cm}$$

Összetételek /moltörtek/:

$$x_B = 0,50$$

$$y_B = \frac{2,5 \cdot 0,5}{1 + 1,5 \cdot 0,5} = 0,714$$

B° index a rektifikáló szakaszba történő betáplálást jelenti:

$$x_D = 0,98$$

$$x_M = 0,02$$

- 10 -

ad.1/

Minimális szénszebesség a rektifikáló szakasz felső részében a /11/ egyenlet alapján:

$$W_{2 \text{ min}} = \frac{0,98 - 0,714}{0,714 - 0,50} \cdot \frac{10}{2,59} / 1 + 0,57 \cdot 0,50 / = 5,76 \text{ kg/óra}$$

Az alsó szakaszban szükséges minimális szénszebesség a /12/ egyenlet alapján:

$$W_{\text{min}} = \frac{0,714 - 0,02}{0,714 - 0,50} \cdot \frac{10}{2,59} / 1 + 0,57 \cdot 0,50 / = 15,09 \text{ kg/óra}$$

Az adszorpciós szakaszban szükséges effektív W_1 szénszebességet a kevésbé adszorbeálódó komponens, jelen esetben a széndioxid adszorpciójára határozzuk meg.

Az adszorpciós szakaszban uralkodó körülmények között az aktív szén kapacitása a széndioxidra 0,393 mol/kg. Az acetilén egyidejű adszorpciója következtében csökken a széndioxidból megkötött mennyiség /1.III. közlemény/. A vizsgált esetben a széndioxid felvevőképesség kb. 30 %-kal csökken, vagyis 0,275 mol/kg értékkel számolhatunk. Az effektív szénszebesség tehát:

$$W_{1 \text{ eff.}} = \frac{10}{0,275} = 36,4 \text{ kg/óra}$$

A rektifikáló felső részében az effektív szénszebességet a minimálisnál 50 %-kal nagyobbra választjuk.

$$W_{2 \text{ eff.}} = 5,76 + 2,88 = 8,64 \text{ kg/óra}$$

A rektifikáló alsó részében az effektív szénszebesség:

$$W_{\text{eff}} = W_{1 \text{ eff.}} + W_{2 \text{ eff.}} = 36,4 + 8,64 = 45,04 \text{ kg/óra}$$

- 11 -

ad. 2/

A rektifikáló szakaszban szükséges elméleti tányérok számát a fejtermék összetételétől kiindulva lefelé haladva tányérról-tányérra történő számítással határozzuk meg.

A legfelső, vagyis 1-es/ tányérról távozó gáz összetétele megegyezik a fejtermék összetételével.

$$y_1 = x_D = 0,98$$

Az 1-es tányérról távozó adszorbátum összetétele az egyensúlyi görbe egyenletéből számítható /IV.1./

$$x_1 = \frac{0,98}{2,5 - 1,5 \cdot 0,98} = 0,952$$

A további számításhoz a felső szakasz munkavonalának /7/ egyenletét használjuk:

$$R_F^0 = \frac{W_2 N_b^0}{D} = \frac{8,633 \cdot 2,59}{10} = 2,236$$

$$y_n = \frac{2,236 + 1,570 - 1/0,98 \cdot x_{n-1} + 0,98}{1,570 - 1/0,98 \cdot x_{n-1} + 2,236 + 1} = \frac{2,795x + 0,980}{0,570x + 3,236}$$

A számítást így folytatjuk tányérról tányérra. A betáplálás azon a tányéron történik, amely alatt az alsó szakasz munkavonalának /9/ egyenletével számolva tovább, a jobban adszorbeálódó komponens nagyobb mértékben dúsul fel, illetve a kevésbé adszorbeálódó komponens koncentrációja jobban csökken, mintha a számítást a felső szakasz munkavonalának /7/ egyenletével végeznénk tovább.

Az alsó szakasz munkavonalának egyenlete:

- 12 -

$$R_a^0 = \frac{45,04 \cdot 2,59}{10} = 11,665$$

$$y_m = \frac{11,665 - 1,570 - 1/0,02 \cdot x_{m+1} - 0,02}{-1,570 - 1/x_{m+1} + 11,665 - 1}$$

$$= \frac{11,654 \cdot x_{m+1} - 0,020}{-0,570 \cdot x_{m+1} + 10,665}$$

A 6-ik tányérról felfelé áramló gáz összetétele /9/ egyenlet szerint

$$y_6^* = 0,827$$

Az alsó rész /11/ anyagforgalmi egyenletével számolva

$$y_6 = 0,828$$

A felső és alsó munkavonal tehát a 6 tányérnál metszi egymást.

y_7 értékét a felső és az alsó munkavonal egyenletével kiszámítva az utóbbival kapunk kisebb értéket, innen kezdve tehát a /11/ egyenlettel számolunk.

- 13 -

1. táblázat

táncrszám	A		B	
	y	x	y	x
1	0,930	0,952	0,920	0,952
2	963	913	962	910
3	940	862	935	852
4	909	800	897	777
5	871	730	849	692
6	827	657	771	574
7	742	535	639	415
8	600	375	462	256
9	416	222	284	137
10	244	114	151	066
11	124	054	072	030
12	057	024	032	013
13	024	010		

Az 1. táblázat A rovatában a pontos számítás eredményét mutatjuk be. A kívánt íválasztáshoz tenát kb. 12 1/3 elméleti táncr szükséges, azaz a rektifikáló szakasz szükséges magassága 12 1/3 · 0,30 = 3,70 m. A betáplálás a rektifikáló szakaszba a 6 táncrnál történik, tehát a fénéktérmekelevételtől 1,90 m-re.

A B rovatban az egyenes munkavonalakkal történő számítás eredménye található. A számításban N közepes értékét használtuk, mely a jelen esetben

$$\frac{1,65 + 2,59}{2} = 2,12$$

A felső munkavonal egyenlete:

- 14 -

az alsó munkavonalé pedig

$$y_m = 1,117 x_{m+1} - 0,002$$

Amint a táblázatból látható, a pontos és a közelítő számítás közötti eltérés példánkban kb. 1 elméleti tányér.

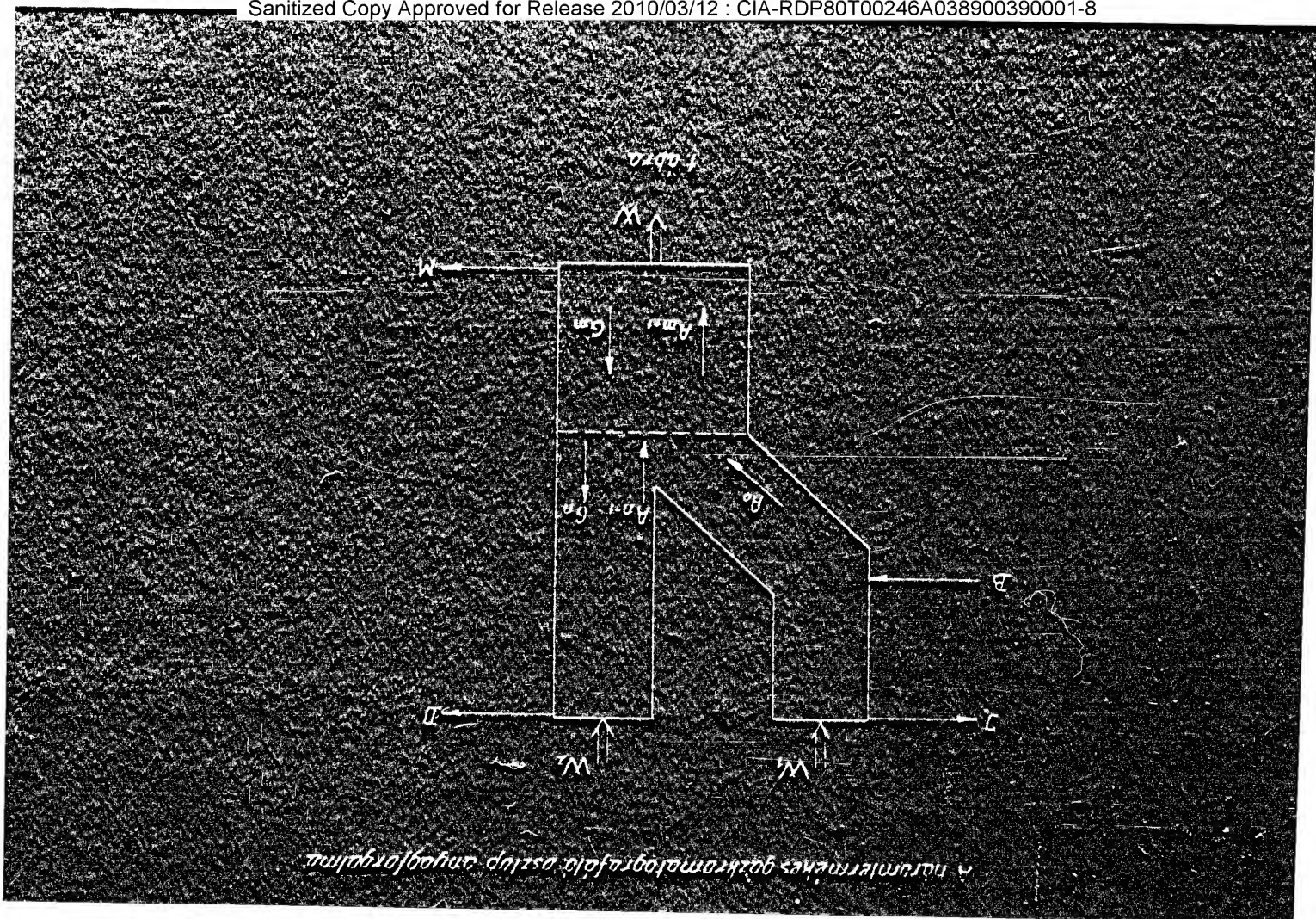
Összefoglalás.

Jelen közleményünkben olyan gázkromatografáló oszlop számítását ismertetjük, melyben két adszorptívumot és az adszorpciós szempontjából inert gázt tartalmazó gázelegyet három terméké választunk szét. Ilyen szétválasztás abban az esetben indokolt, amikor az adszorbeálódó komponenseket külön-külön és tisztán kívánjuk előállítani.

Ilyen esetben a gázkromatografáló oszlopban két szénáramot kell alkalmazni. A betáplálás a rektifikáló szakaszba adszorbeált fázisban történik.

A számítás elve lényegében megegyezik az előző közleményben ismertetettekkel, jelen esetben azonban az alsó és felső munkavonal metszéspontja az egyensúlyi diagrammon eltolódik; a metszéspont x koordinátája nagyobb, mint x_B .

Részletesen tárgyaljuk az elválasztáshoz szükséges minimális szénsebesség számítását, valamint az elméleti tányérok számának meghatározását.



A folytonos üzemű gázkromatográfia. VI.

Kéttermékes gázkromatografáló oszlop számítása többkomponensű betáplált gázelegy esetén.

Dr. Benedek Pál, Szepesy László és Szépe István.

Előző közleményünkben ismertettük a háromtermékes gázkromatografáló oszlop számítás módszerét. A háromtermékes kromatografáló oszlop olyan elegy szétválasztására alkalmas, amely a vivőgázban két adszorbeálódó komponenst tartalmaz. Nem mindig szükséges, hogy a két adszorbeálódó komponenst külön-külön nyerjük ki, adott esetben megelégedhetünk azzal is, hogy a vivőgáztól csak a jobban adszorbeálódó komponenst különítjük el, míg a kevésbé adszorbeálódó komponens a vivőgázban maradhat. Példá erre a parafális oxidáció véggázának szétválasztása, ahol csak tiszta acetiléntermékre van szükség, a széndioxid pedig a vivőgázban maradhat. Ilyen esetben kéttermékes, egyetlen szénáramú gázkromatografáló oszlopra van szükség, amely fejtermékként szolgáltatja a kevésbé adszorbeálódó komponenst is tartalmazó vivőgázt, fenéktermékként pedig a jobban adszorbeálódó komponenst, a kívánt tisztaságban. Könnyű belátni, hogy ilyen körülmények között az elválasztáshoz szükséges szénmennyiség kisebb, mint - egyébként azonos feltételek mellett - a háromtermékes megoldásnál, és egyszerűbb az elválasztáshoz szükséges berendezés is. Ilyen berendezés számításával más szerzők nem foglalkoztak.

- 2 -

A tárgyalt esetben a kromatografáló oszlop szétválasztása jelentősen eltér az előző két közleményben ismertetett módszertől, mivel ebben az esetben a vivőgáz jelenléte miatt az adszorbeálódó komponensek együttes parciális nyomása a kromatografáló oszlop betáplálás alatti és feletti részében lényegesen különbözik.

A betáplálás feletti u.n. adszorpciós szakaszban az adszorbeálódó komponensek együttes parciális nyomása felfelé haladva csökken, ami a szakasz "tá-nyérrel-tá-nyérrel" számítását rendkívül nehézkessé teszi, ezért előszerűbb ezt a szakaszt a dinamikus adszorpciós törvények szerint mérteni.

A kromatografáló oszlop betáplálás feletti szakasza az u.n. adszorpciós szakasz, ^{ban} melyben lejátszódó folyamatot és a méretezési elveket a II. közleményben ismertetettük. A helyet az bonyolítja, hogy az adszorpciós szakaszba két gázáram érkezik: a friss betáplált gáz és a rektifikáló szakaszból felfelé áramló acetilén-széndioxid elegy /reflux/. Ez utóbbi mennyiségét és összetételét a kromatografáló oszlopon átáramló szén W sebessége és a rektifikáló szakasz magassága /azaz az elméleti tányérzám/ határozza meg. Mindenesetre az adszorpciós szakaszban a széncsebes ^{se} get és a szén ^{se} hosszát úgy kell megválasztani, hogy az összes odajutó acetilén megkötődjék. Az acetilén mellett azonban a széndioxid egy része is adszorbeálódik az elegy-adszorpciós egységben megfelelően. Így tehát az adszorpciós szakaszból a rektifikáló szakaszba lépő szén a két belépő gázáramban lévő adszorbeálódó komponensek p_1 együttes parciális nyomásának megfelelően van telítve acetilénnel és széndioxiddal. Az adszorbeált mennyiség a vivőgáz /inert/ jelenléte miatt lényegesen kisebb mint a betáplálás alatti rektifikáló szakaszban, ahol a két adszorptív ^{se} egy ttes P nyomás mege-

gyezik a berendezés üzemanyosításával.

A rektifikáló szakasz működését az egyensúlyi diagramban a W szénszénsebességhez tartozó alsó munkavonallal jellemezzük. A berendezés anyagforgalmát az 1. ábra mutatja fel.

Mivel a jól adszorbeálódó széndioxidot az adszorpció szakasz tetején a vívógázzal együtt a fűtő elvesszi, a rektifikáló részből felfelé áramló széndioxid-acetilén elegy bejut az adszorberbe, tehát a friss gáz széndioxid és acetilén tartalmán kívül ez is terheli az adszorberen áthaladó szénmennyiséget. Kíváncsú, hogy az adszorpció szakaszba áramló gáz acetiléntartalma minél kisebb legyen és így minél kevésbé terhelje az aktív szén. Az adszorpció és rektifikáló szakasz működésének előbb vázolt különbségéből következik, hogy a rektifikáló szakaszból felfelé áramló gáz acetilén tartalmát le lehet szorítani a vívógáz nélkül számításba vett tápgáz acetilén tartalmára alá. Végtelenül hosszú rektifikáló szakasz alkalmazása esetén az elvi határt egy adott szénszénsebességre az alsó munkavonal és az egyensúlyi görbe metszéspontjának ordinátája szabja meg. Természetesen a szénszénsebesség egy gazdaságilag optimális nagyságának megválasztását jelenti, hogy az előírt elválasztási mérték megvalósításához szükséges tányérszám megválasztható.

Az adszorpció szakasz számításának menete ilyen formán a következő:

a./ A rektifikáló szakaszba adszorbeált állapotban belépő acetilén és széndioxid együttes mennyiségre A_0 egyenlő a rektifikáló szakaszból gázfázisban az adszorber felé haladó gáz G_1 és a fenéktermék H együttes mennyiségével:

$$A_0 = G_1 + H$$

Δ

- 4 -

A később adszorbeálódó komponensre felírt anyag-
mérleg hasonlóképpen:

$$A_0 x_0 = G_1 y_1 + L x_1 \quad /2/$$

/1/ és /2/ egyenletből kifejezhető a széndioxid ol-
törtje az adszorbeált fázisban a rektifikáló szakasz-
ba való belépés helyén

$$x_0 = \frac{G_1 y_1 + L x_1}{G_1 + L} \quad /3/$$

A rektifikáló szakaszba belépő szénen adszorbe-
ált fázisban lévő gázelegy egyensúlyban van az adszor-
pció szakaszba belépő gázeleggyel. Ha y_0 -val jelöljük
a széndioxidnak az adszorbeálódó komponensekre vo at-
koztatott móltörtjét a gázfázisban az adszorpció sza-
kaszba való belépés helyén, akkor a vele

$$y_0 = \frac{G_1 y_1 + D x_0 + L x_1}{G_1 + D + L} \quad /4/$$

akkor a vele egyensúlyban lévő adszorbeált fázisban a
széndioxid móltörtje az egyensúlyi görbe egyenletéből:

$$x_0 = \frac{y_0}{\alpha - 1/\alpha - 1/y_0} \quad /5/$$

ahol az α elválási tényezőt aktuális értékével kell
figyelembe venni.

- 5 -

Közenfekvő, hogy x_0 -ra kapott /3/ és /5/ egyenletek egyidejűleg érvényesek.

b./ Legyen a rektifikáló szakaszból távozó gázban a széndioxid móltörtje egy meghatározott y_1 érték. Akkor /3/, /4/ és /5/ egyenletrendszerből G_1 -re a következő másodfokú egyenlet adódik:

$$Py_1/(1-x_1)/G_1^2 + /Q + Ry_1/G_1 + S = 0 \quad /6/$$

ahol $P = \alpha - 1$

$$Q = / \alpha - 1 / Mx_M - Dx_D$$

$$R = \alpha D - / \alpha - 1 / [Dx_D - M / 1 - 2x_M /]$$

$$S = \left\{ / \alpha - 1 / \left[M / 1 - x_M / + Dx_D \right] + \alpha D \right\} Mx_M - MDx_D$$

Az egyenletnek csak egy pozitív gyöke, azaz egyetlen fizikai értelemmel bíró megoldása van, G_1 ismeretében tehát y_0 és x_0 is meghatározható.*

* /6/ egyenlet egyszerűsödik, ha gyakorlatilag tiszta fénéktérnek $x_M = 0$ veszteségmentes előállítás $/x_D = 1/$ a célunk. Ilyenkor ugyanis /6/ egyenlet algebrailag is megoldható:

$$G_1 = \frac{D}{/ \alpha - 1 / y_1} \quad /6'/$$

Es esetben tehát a $G_1 y_1$ szorzat y_1 bármely értékénél azonos és csupán a könnyebb komponens betáplált mennyiségétől és az α elválasztási tényező értékétől függ.

- 6 -

c./ G_1 ismeretében kiszámíthatjuk továbbá a két adszorptívum együttes parciális nyomását az adszorberbe belépő gázban:

$$p_1 = \frac{G_1 + M + D}{I + G_1 + M + D} P \quad /7/$$

Erre azért van szükségünk, hogy az aktív szén elegy-adszorpciós kapacitását N_1 az adszorpciós szabvány kilépő pontjára meghatározhassunk [lásd. 3. közlemén.].

A rektifikáló szakaszba adszorbeált fázisban belépő A_0 gázmennyiség kifejezhető a p_1 nyomáshoz tartozó elegyadszorpciós kapacitás N_1 és a szénszebesség W szorzatával

$$A_0 = N_1 W \quad /8/$$

tehát a keresett szénszebesség:

$$W = \frac{A_0}{N_1} \quad /9/$$

Ez összefoglalva annyit jelent, hogy ha a kromatografáló oszlopban W szénszebességet valósítjuk meg, akkor a kijelölt elválasztási feladat megoldásához a fenti rektifikáló szakaszt kell létesíteni, amelyben a CO_2 y_1 értékre dusítható föl. Ha a rektifikáló szakasz nem elegendő hosszú és a széndioxid csak $y_1' < y_1$ értékre dusítható, akkor az adszorpciós szakaszban az oda jutó összes acetilén mennyisége nem adszorbeálódik, vagyis az acetilén működő réteg az adszorberben előrehalad és az acetilén a fejtermékbe átjut. Fordítva, ha a rektifikáló szakasz fölélegesen hosszú és a széndioxid benne $y_1' > y_1$ értékre dusítható, akkor a ad-

- 7 -

adszorpció szakaszban a W szénszénnyiség elegendő mértékű korrelációra nincs kikacsátva. Az ismertett szénit szál meghatározott W szénszénnyiség y_1 egy felvett értékek vagyis meghatározott hosszúságú /tér/ és / y_1 / rektifikáló deszorpció tartozik.

Hasonló szénitfennállással meghatározott y_1 deszorpció értékeit: a rektifikáló szakaszból kilépő gáz egy széndioxid tartalmának / y_1 / növekedésével / y_1 / a rektifikáló szakasz hosszának növekedésével / y_1 / szénszénnyiség / W / csökken.

A minimális szénszénnyiség meghatározása.

Az előzőekben meghatároztuk y_1 és a W szénszénnyiség közötti összefüggést. Az összefüggés két kritériumot elégít ki:

- a/ az adszorpció szakaszban megkötődik adott szénszénnyiség mellett az összes /a betáplálásból és a rektifikáló szakaszból/ beáramló szénit;
- b/ az adszorpció szakaszából kilépő szénit az adszorpció szakaszba belépő gázban lévő két adszorpció egy teljes parciális nyomásnak megfelelően adszorpció kapacitására telítve van.

Ez az összefüggés azonban nincs mondható arra vonatkozóan, hogy az adott szénszénnyiség mellett a rektifikáló szakasz tetején hogyan alakul ki a gáz szénit és y_1 széndioxid koncentrációja, és arra vonatkozóan sem ad felvilágosítást, hogy mi lesz a kromatografáló deszorpcióban a minimális szénszénnyiség. A minimális szénszénnyiség meghatározására éppen ezért a rektifikáló szakasz működését kell figyelembe venni. Készenfelvő, hogy a minimális szénszénnyiséget végtelen hosszú rektifikáló szakasz alkalmazásával érhetjük el. Mivel a rektifikáló szakaszban elérhető maximális széndioxid deszorpció értékeit /a széndioxid mólófrációját a rektifikáló szakasz tetején/ a munkavonal és az egyensúlyi görbe metszéspontja határozza meg, érthető, hogy csakis végtelen

8

szénsebességnél érhető el az $y_1 = 1$ helyzet. /Ilyenkor ugyanis a rektifikáló szakaszba bevitt acetilénmennyiség a rektifikáló szakasz tetején elhanyagolhatóan kicsi/. Kézenfekvő tehát, hogyha a szénsebesség csökken és így a munkavonal eltávolodik a diagonáltól, akkor ennek megfelelően a munkavonal és az egyensúlyi görbe metszés pontja $y < 1$ irányban tolódik el. Ez tehát azt jelenti, hogy a széndioxid maximálisan elérhető koncentrációja végtelen hosszú rektifikáló szakasz alkalmazása esetén a szénsebességgel csökken. /2. ábra B görbe./ Ha tehát a minimális szénsebesség feltételét az adszorpciós szakaszra érvényes, illetőleg a rektifikáló szakaszra érvényes kritériumok alapján határozzuk meg y_1 és W közötti összefüggés formájában, akkor a 2. ábrán is látható ez - két ellentétes tendenciára jutunk. Az ábrából könnyen belátható, hogy a minimális szénsebességet A és B görbe metszéspontja határozza meg, s hogy ilyenformán az A görbe ennél kisebb szénsebességre tartozó tartományban elveszti fizikai értelmét. Ennél kisebb szénsebességgel ugyanis végtelen hosszú rektifikáló szakasz alkalmazása esetén sem érhető el a rektifikáló szakasz tetején az az y_1 széndioxid koncentráció, amely feltétele lenne annak, hogy az adott $W < W_{\min}$ szénsebességnél az adszorpciós szakaszban megkötődjék az összes acetilén. Fordítva viszont az a helyzet, hogy végtelen hosszú rektifikáló oszlopot használva W_{\min} szénsebességnél nagyobbakat használni nem érdemes, mert ez esetben nem teljesül az a követelmény, hogy az adszorpciós szakaszból kikerülő szén elégadszorpciós kapacitására telített legyen.

Mivel végtelen hosszú rektifikáló szakasz alkalmazása technológiailag keresztülvihetetlen, a rektifikáló szakasz hosszának és a szénsebességnek optimális összetartozó értékét az A görbe segítségével határozzuk meg, s ez nyilván egy $W > W_{\min}$ értéknél található meg.

Az adszorber és a tány részén számítása.

A műszaki és gazdaságossági megfontolások alapján kiválasztott szénszebeség is eredetben a rektifikáló szakaszban szükséges elméleti tányrok száma meghatározható. E végből fel kell írni a rektifikáló szakasz munkavonalának/IV.24./ egyenletét a választott szénszebeséggel. Ezel kapcsolatban már új probléma nem adódik.

Az adszorpciós szakasz beértezésére, ha egyszer V szénszebeséget kiválasztottuk, a továbbiakban már csak a II. közlenőnyben közöltek irányadók.

Nem izoterm körülményekre a tányrészén meghatározás ugyanúgy módosul, mint azt a binér elegy szétválásztásával kapcsolatban ismertettük. /IV. közlemén./

A szénszebeség a betáplálás helyének meghatározásához módosul x_0 és II számítása is. A betápláló tálcán hőmérsékletét adiabatikus esetben fokozatos közelítéssel számítjuk, politrop esetben pedig a felvett hőmérséklet érték alapján számolunk.

- 10 -

Példa:

Feladat: Hidrogén, széndioxid és acetilén elegéből acetilént csak nyomokban tartalmazó fejtermék /max. 2 % acetilén veszteség/ és 98 % tisztaságú acetilén fenéktermék kinyerése.

A szétválasztandó gázelegy összetétele:

80 % hidrogén
10 % széndioxid
10 % acetilén.

A betáplálás sebessége:

100 mol/óra

$P = 1 \text{ ata} = 760 \text{ Hg mm}$

$t = 50^\circ \text{C}$

Meghatározandó:

- 1/ A betáplálás helye és a szétválasztáshoz szükséges széndioxid sebessége
- 2/ A rektifikáló szakasz magassága

Anyagforgalom:

	mol/ó	H_2	CO_2	C_2H_2
		mol/óra		
Betáplálás B	100	80	10	10
Fejtermék I+D	90	80	9,8	0,2
Fenéktermék M	10	-	0,2	9,8

- 12 -

Adsorpciós adatok:

$$P = 760 \text{ mm Hg}$$

$$N_{\text{CO}_2}^0 = 37 \text{ Nm}^3/\text{g} = 1,65 \text{ mol/kg}$$

$$N_{\text{C}_2\text{H}_2}^0 = 58 \text{ Nm}^3/\text{g} = 2,59 \text{ mol/kg}$$

$$\beta = \frac{2,59}{1,65} = 1,57$$

$$\alpha = 2,5$$

$$\text{HETP} = 30 \text{ cm}$$

Összetételek: /az iners gáz nélkül/

$$y_B = 0,5$$

$$x_A = 0,02$$

$$x_D = 0,98$$

ad.1/

a/ A /6/ egyenlet alapján kiszámítjuk különböző y_1 összetételekhez tartozó Q_1 értékeket. Az egyenlet állandói a példa adataival a következők:

$$P = 2,5 - 1 = 1,5$$

$$Q = 1,5 \cdot 10 \cdot 0,02 - 10 \cdot 0,98 = -9,5$$

$$R = 2,5 \cdot 10 - 1,5 \left[10 \cdot 0,98 - 10 / 1 - 2 \cdot 0,02 \right] = 24,70$$

$$S = \left[1,5 / 10 \cdot 0,98 + 10 \cdot 0,98 / + 2,5 \cdot 10 \right] 10 \cdot 0,02 - 10 \cdot 10 \cdot 0,98 = -93,0$$

Az állandókat a /6/ egyenletbe behelyettesítve

$$1,5 y_1 / 1 - y_1 / Q_1^2 + / 24,70 y_1 - 9,5 / Q_1 - 93 = 0$$

- 12 -

Különböző y_1 értékeket behelyettesítve a fenti másodfoku egyenletet megoldjuk. A számítás eredménye az 1. táblázatban látható, $y_1 = 0,5 - 0,9$ összetétel tartományban.

b/ A betápláló tálcán az adszorptívumok parciális nyomását a /7/ egyenlet alapján számítjuk.

$$p_1 = \frac{G_1 + 10 + 10}{20 + G_1 + 10 + 10} \cdot 760 = \frac{G_1 + 20}{G_1 + 100} \cdot 760$$

Az 50 C°-os izotermákból kikeressük a p_1 nyomáshoz tartozó $N_{CO_2}^0$ és $N_{C_2H_2}^0$ adszorpciós kapacitásokat, az elegy-adszorpciós kapacitást /IV.2./ segítségével számítjuk.

c/ Az elegyadszorpciós kapacitás ismeretében a /9/ egyenlet alapján számítjuk a szénszobességet.

Fenti számítások eredményeit az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat.

y_1	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
G_1	12,400	10,301	8,805	7,683	6,811
A_0	22,400	20,301	18,805	17,683	16,811
x_0	0,286	0,314	0,338	0,360	0,377
p_1 /atm/	0,298	0,275	0,265	0,257	0,251
$N_{CO_2}^0$	0,957	0,923	0,895	0,873	0,858
$N_{C_2H_2}^0$	0,552	0,530	0,513	0,499	0,489
A	1,734	1,742	1,745	1,749	1,755
N_1	0,791	0,750	0,715	0,687	0,668
W	28,32	27,07	26,30	25,74	25,17

- 13 -

d/ Az 1. táblázat 1 és 10 oszlopának értékeit a 3. ábrán az A görbe ábrázolja, mely tehát az adszorpciós szakasz működése alapján határozza meg az y_1 és a W szénszénsebesség összefüggését.

A rektifikáló szakasz működése alapján azonban a adott W szénszénsebességhez egy maximális y_1 érték tartozik, mely végtelen hosszú rektifikáló szakasszal érhető el. Ez az összefüggés a munkavonal /IV.24. egy./ és az egyensúlyi görbe /5 egy./ metszéspontjaiból adódik és az ismerttetett példára a következő:

$$W = \frac{0,93 y^2 - 2,484 y + 0,05}{0,389 y / 1 - y/}$$

Az il. módon számított y és W értékeket a 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat.

y	W
1	∞
0,95	30,77
0,90	40,94
0,85	28,12
0,825	24,40
0,8	21,58
0,7	15,09

A 2. táblázat adatait a 3. ábrán a B görbe ábrázolja. Az A és B görbe metszéspontja a minimális szénszénsebességnek felel meg végtelen hosszú rektifikáló szakasz esetén. Az effektív szénszénsebességet a minimális érték közelében $y = 0,8$ értéknél vesszük fel, mely az ábrából $W = 25,74$ kg/óra szénszénsebességnek adódik.

- 14 -

A bemutatott példán a szükséges szénsebesség nem változik nagymértékben az y_1 összetétellel. Ez a változás annál nagyobb mértékű, minél kisebb a kevésbé adszorbeálódó komponens molsszáma a betáplált gázban a jól adszorbeálódó komponenshez viszonyítva, másrészt pedig minél nagyobb különbség van a két fűzőkomponens adszorpciós sebessége között.

ad.2/

A rektifikáló szakaszban szükséges elméleti tányérok számát a/IV.24/ egyenlet alapján határozzuk meg. A tányérokot felülről lefelé számozzuk. A rektifikáló szakasz felső, vagyis 1-es tányérjáról felszálló gáz összetétele az 1/a pont alapján

$$y_1 = 0,8$$

Az 1-es tányérról távozó adszorptívum összetétele az egyensúlyi görbe egyenletéből:

$$x_1 = \frac{0,8}{2,5 - 1,5 \cdot 0,8} = 0,615$$

A konstansokat behelyettesítve a munkavonal egyenlete:

$$R_a^0 = \frac{25,74 \cdot 2,22}{10} = 6,667 /$$

$$y_n = \frac{[6,667 - 0,02 \cdot 0,570] \cdot x_{n-1} - 0,020}{-0,57 \cdot x_{n-1} + 6,667 - 1}$$

$$= \frac{6,656 x_{n-1} - 0,020}{-0,570 x_{n-1} + 5,667}$$

- 15 -

A számítást addig folytatjuk tányérról-tán érra, míg a kívánt fenéktermék tisztaságnak megfelelő $x = 0,02$ összetételhez jutunk.

A számítás eredményét a 3. táblázatban foglaltuk össze.

3. táblázat.

Tányérszám	y	x
1.	0,800	0,615
2.	0,766	0,561
3.	0,702	0,485
4.	0,595	0,370
5.	0,448	0,245
6.	0,291	0,141
7.	0,164	0,073
8.	0,083	0,035
9.	0,038	0,016

A 3. táblázat adatai alapján a rektifikáló szakaszban 9 elméleti tányér szükséges a kívánt fenéktermék tisztaság eléréséhez.

A rektifikáló szakasz magassága

$$9 \cdot 0,30 = 2,7 \text{ m}$$

Összefoglalás.

Ismertettük a foltonosítási gázkromato rafáló oszlop számítását két adszorptívumot tartalmazó vívőgázból a jobban adszorbeálódó komponens tiszta állapotban történő kinyerésére.

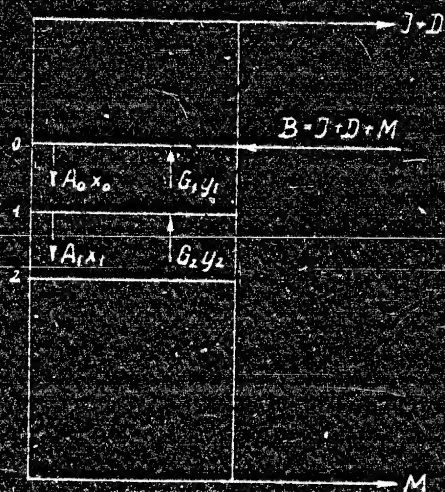
Az adszorpciós szakaszban szükséges szénszebességet úgy számítjuk, hogy a betáplált gázban és a rektifikáló szakaszból felfelé áramló gázban lévő összes jól adszorbeálódó komponens megkötődjék. Állandó gázbetáplálás esetén ez a szénszebesség a rektifikáló szakaszból felfelé áramló jobban adszorbeálódó komponens mennyiségétől, vagyis a rektifikálót elhagyó gáz összetételétől függ.

Másrészt viszont a rektifikáló szakasz működése alapján minden szénszebességnél a felfelé áramló gáz összetétele egy határértékhez tart /az egyensúlyi görbe és a munkavonal metszéspontja/, amely végtelen hosszú rektifikáló szakasszal érhető el.

Bemutattuk az előzőkben ismertetett elvek alapján számított kétféle $y - W$ összefüggést. Derékszögű koordinátarendszerben a két görbe a szétválasztáshoz szükséges minimális szénszebesség értéknél metszi egymást. Az effektív szénszebesség kiválasztása görbék ismeretében műszaki megfontolások alapján történik. A tényérszám és az oszlopmagasság meghatározása az előző közleményekben ismertetett módon végezhető el.

Ezúton mondunk köszönetet dr. Nyul Gyula osztályvezetőnek a kémiai tudományok kandidátusának, aki a számítási módszerek kidolgozása során felmerült problémáinkban értékes segítséget nyújtott és az egyes közlemények összeállításában tanácsaival támogatta munkánkat.

A kétfázisú gázkromatografáló oszlop
anyagforgalma.

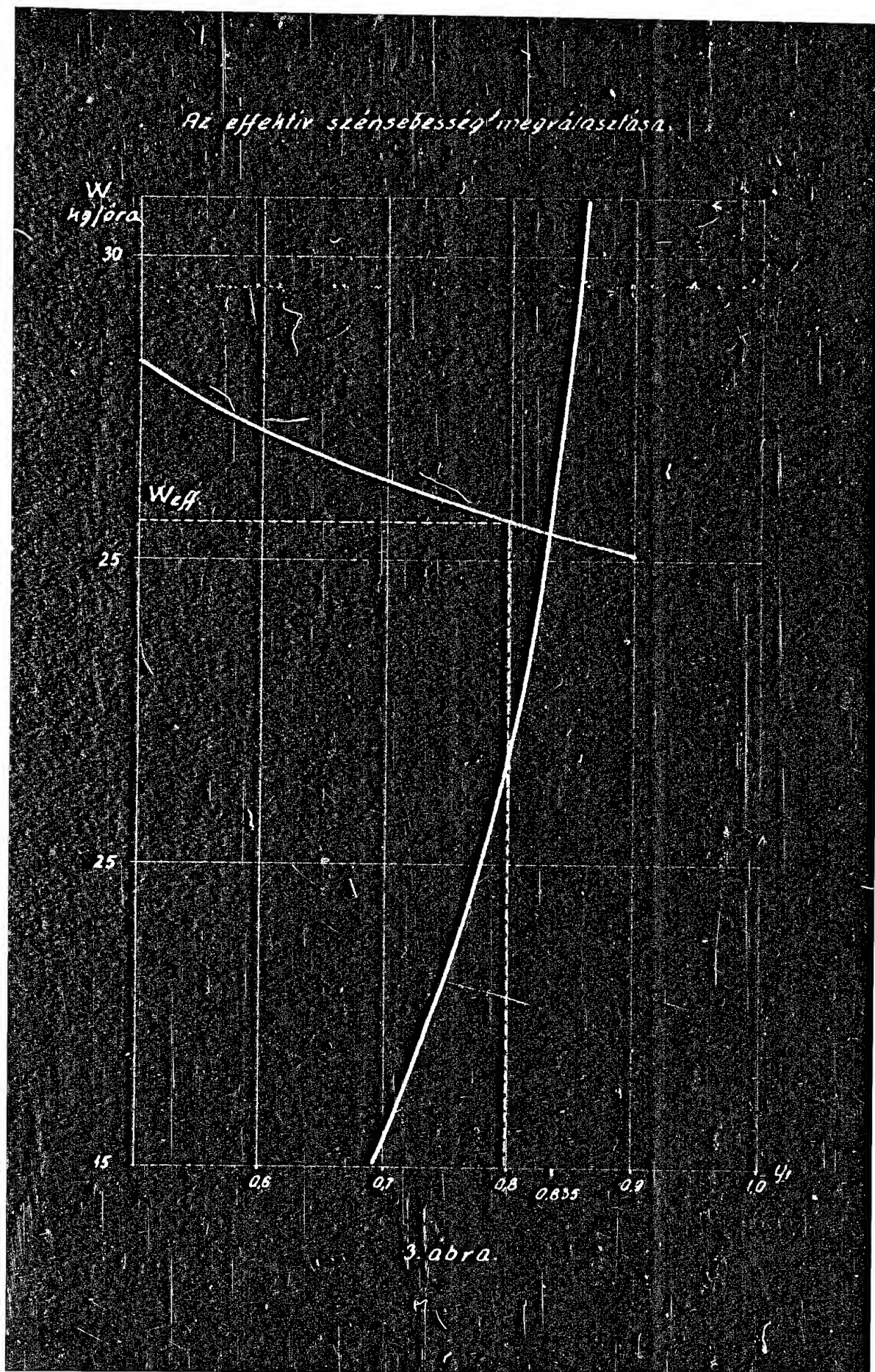


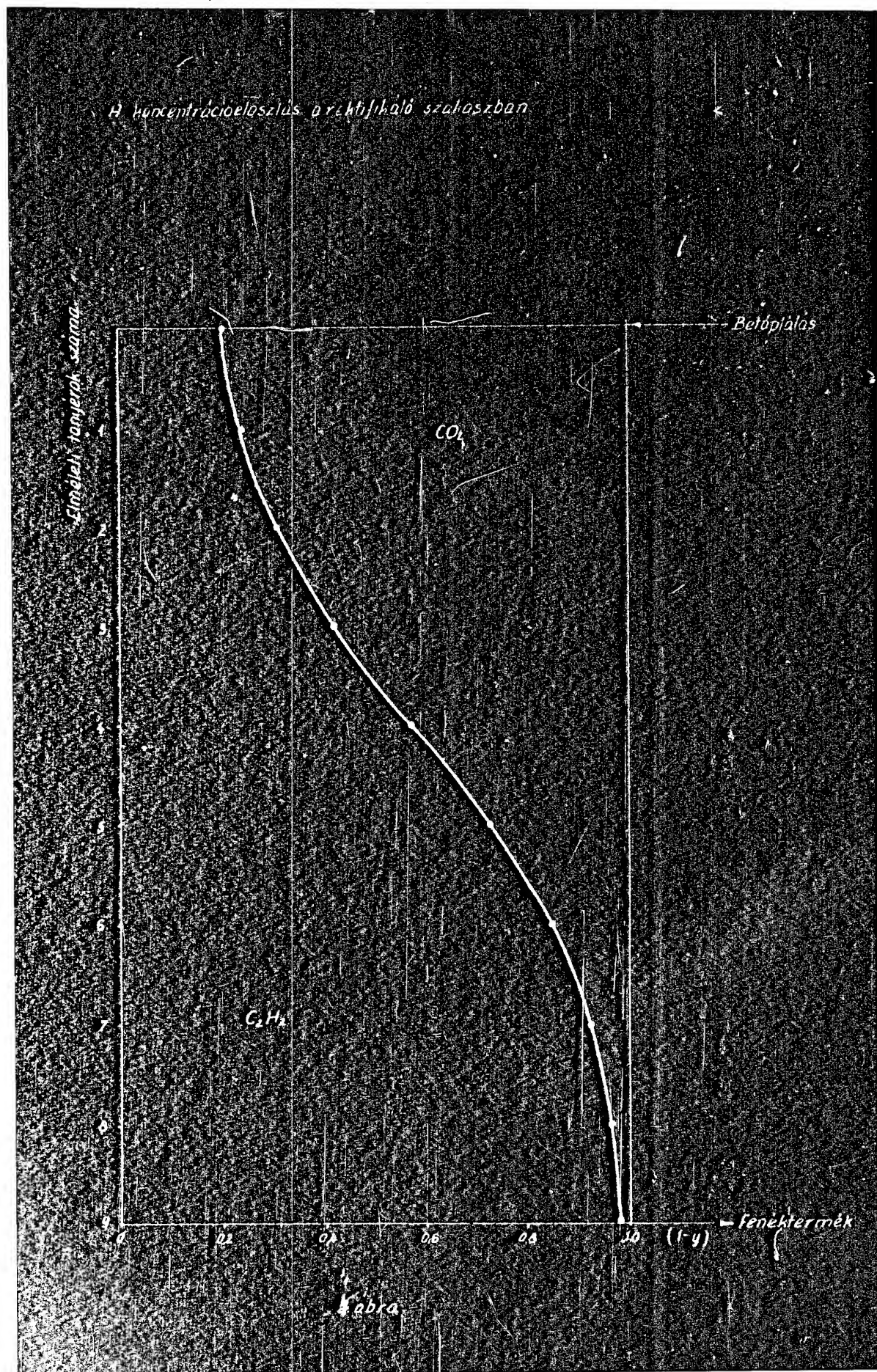
1. ábra

W_{min} és y_1 meghatározása az adszorpció (A)
és a rektifikáló szakasz (B) működése alapján



2. ábra





25X1

Page Denied